

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

PEDRO JUVENCIO DE SOUZA JÚNIOR

**Propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos dopados
com azocorantes nas proximidades da transição nemática -
esmética-A de primeira ordem.**

**Maceió
2013**

PEDRO JUVENCIO DE SOUZA JÚNIOR

**Propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos dopados
com azocorantes nas proximidades da transição nemática -
esmética-A de primeira ordem.**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal de Alagoas, como parte
dos créditos para a obtenção do título de Mestre
em Ciências.*

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

**Maceió
2013**

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

S729p

Souza Júnior, Pedro Juvencio de.

Propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos dopados com Azocorantes nas proximidades da transição nemática – esmética-A de primeira ordem / Pedro Juvencio de Souza Júnior. – 2013. 106f. : il.

Orientador: Italo Nunes de Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 95-106.

1. Efeitos ópticos não lineares. 2. Fotoisomerização. 3.1. Cristais líquidos. I. Título.

CDU: 535.8:544.252.22/.23.



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física

Programa de Pós Graduação em Física

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

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***“Propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos dopados
com azocorantes nas proximidades da transição nemática -
esméctica-A de primeira ordem”.***

por

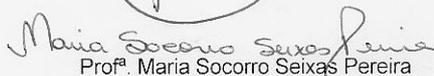
Pedro Juvêncio de Souza Júnior

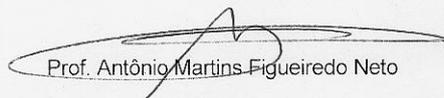
A Banca Examinadora composta pelos professores Italo Marcos Nunes de Oliveira (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Carlos Jacinto da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Maria Socorro Seixas Pereira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e Antônio Martins Figueiredo Neto, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 13 de junho de 2013


Prof. Italo Marcos Nunes de Oliveira


Prof. Carlos Jacinto da Silva


Profª. Maria Socorro Seixas Pereira


Prof. Antônio Martins Figueiredo Neto

A Pedro Juvencio e Maria de Lourdes, meus pais, por todo amor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo o cuidado que tiveram comigo durante toda a vida.

A minha família que sempre torceu por este momento, Juce, Lúcia, Nete, Graça, Francisco, Cornélio, Grazielle, Tia Nina.

Meu orientador, Italo, pela amizade, conselhos diários, por todo o apoio, compreensão e principalmente paciência...

Meus brothers sempre presentes, Djair, Alex, Aleksandro, Felipe, Wellysson, Jacó, Mausan, Diego e Cícero Manoel.

Aos amigos do Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros, Moniellen, Lidiane, Rafael e Ana Paula. Por todas as conversas e parcerias, e alto astral nas horas complicadas.

Gostaria de agradecer a Professora Sarah Alves da UNIFESP pelo auxílio na implementação da técnica de varredura Z e ao Dr. Odair Martins do Grupo de Fluidos Complexos da USP pelo auxílio com a plataforma *Python*.

Aos companheiros da Pós, Geovana, Thaíla, Samuel, Wellington, Juarez, Alex, Chico, Fábio, Fábio Lima, Rosa, Messias, Jéssica, Job, Henrique, Aninha, André, Nuccia, Andréia, Paulo Borges, Zé Maria, Júlio, Flávia, Waléria, Valdemir, Jorge, Robenilson, Beliato... pelas dicas, parcerias e trocas de conhecimento.

Aos Professores do IF. Ao Professor Pedro Valentim e ao Professor Carlos Jacinto pela colaboração com materiais e equipamentos necessários para esse trabalho.

Ao Prof. Kléber Serra que acompanhou toda a minha caminhada do Instituto de Física e a Dan Campos, por todas as conversas, carinho e desabafos durante todos esses dias.

À Capes pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho e que posso ter esquecido de citar.

“Não tenho mais o tempo que passou, mas tenho muito tempo. Temos todo o tempo do mundo.”

Legião Urbana

RESUMO

Propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos têm sido extensivamente estudadas devido ao seu enorme potencial de aplicação em diferentes dispositivos eletro-ópticos. Estes sistemas apresentam uma grande variedade de fenômenos associados a uma enorme resposta não-linear, tais como fotorrefratividade, mistura degenerada de ondas e propagação de ondas solitárias. Em particular, tem sido observado que a adição de azocorantes em amostras líquido-cristalinas nemáticas aumenta a resposta óptica não linear destes sistemas, o que está diretamente associado a uma reorientação anômala do eixo óptico definido pelo vetor diretor nemático. Embora vários trabalhos tenham sido voltados ao estudo da reorientação do eixo óptico em cristais líquidos nemáticos, este fenômeno não foi explorado em sistemas esméticos até então. Usando a técnica de varredura Z resolvida no tempo, neste trabalho é estudada a resposta óptica não linear de cristais líquidos esméticos (8CB) dopados com um azocorante (Sudan Black B). Em amostras com alinhamento homeotrópico, nossos resultados mostram que o sinal da resposta óptica não linear na fase esmética é sensível a concentração do corante e a temperatura da amostra. Mais especificamente, nós observamos que a reorientação do diretor induzida pela foto-isomerização do corante é suprimida na fase esmética para baixas concentrações do corante. Os efeitos de um campo elétrico externo também são investigados. Os presentes resultados são discutidos com base no efeito Helfrich-Hurault que prevê a supressão do diretor na fase esmética devido ao alto custo energético associado à compressão das camadas esméticas.

Palavras-chave: Efeitos ópticos não lineares, Fotoisomerização, Cristais Líquidos

ABSTRACT

Nonlinear optical properties of liquid crystals have been extensively studied due to their enormous potential application in different electro-optical devices. These systems exhibit a great variety of phenomena associated with their huge nonlinear optical response, such as photorefractive effect, degenerate wave mixing, and solitary waves propagation. In particular, the addition of azo-dyes in nematic liquid crystals has been observed to enhance the nonlinear optical response of these systems which is mainly associated with an anomalous reorientation of the optical axis defined by nematic director. Although several works have been devoted to the study of the reorientation of optical axis in nematic liquid crystals, such phenomenon has not been explored in the smectic systems so far. By using the time-resolved z-scan technique, in this work we study the nonlinear optical response of smectic liquid crystals (8CB) doped with an azo dye (Sudan Black B). In samples presenting a homeotropic alignment, our results show that the sign of the nonlinear optical response in the smectic phase is high sensitive to the dye concentration and the sample temperature. More specifically, we observe that the director reorientation induced by the dye photoisomerization is suppressed in the smectic phase for low dye concentrations. The effects of an external electric field are also investigated. The present results are discussed in the light of Helfrich-Harault effect which predicts a suppression of the director reorientation in the smectic phase due to the high energy cost associated with the compression of smectic layers.

Keywords: Nonlinear optical effects, Photoisomerization, Liquid Crystals

SUMÁRIO

1	Cristais Líquidos	9
1.1	Introdução	9
1.2	Estrutura Química	11
1.3	Fases Líquido-Cristalinas	13
1.3.1	Fase Nemática	15
1.3.2	Fase Esmética	16
1.4	Transições de Fase	18
1.4.1	Transição Nemática-Esmética-A	19
1.5	Corantes	20
1.5.1	Azocorantes	21
1.6	Cristais Líquidos e Azocorantes	24
2	Propriedades Ópticas de Cristais Líquidos com Corantes	28
2.1	Resposta Não Linear dos Cristais Líquidos	28
2.2	Dinâmica de Relaxação do Vetor Diretor	30
2.2.1	Teoria Elástica Contínua dos Nemáticos	31
2.2.2	Ancoramento e Condições de Contorno	33
2.3	Transição de Fréedericksz	34
2.4	Reorientação Fotoinduzida	36
2.5	Teoria Elástica Fase Esmética	39
2.5.1	Efeito Helfrich-Hurault	41
2.6	Efeito Jánossy	43
2.6.1	Torque Induzido por Corantes	44
3	Técnica de Varredura Z	47
3.1	Técnica de Varredura Z	47
3.2	Z-Scan Resolvido no Tempo	51
3.3	Modelo de Lente Térmica	52
3.3.1	Modelo Teórico da Lente Térmica	53
3.4	A Técnica de Lente Térmica Aplicada aos Cristais Líquidos	56

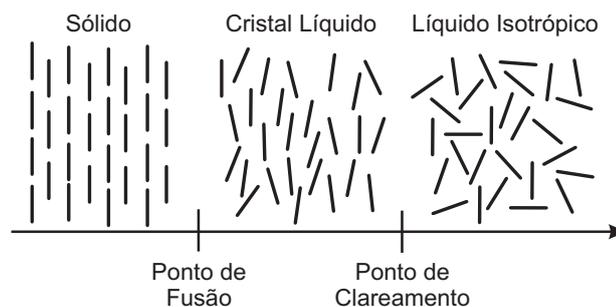
4	Procedimento Experimental	60
4.1	Amostras	60
4.1.1	Preparação da Amostra	62
4.2	Espectro de Absorção	66
4.3	Procedimento Experimental	66
4.3.1	Medição do Perfil do Feixe	68
5	Resultados e discussões	70
5.1	Espectros de Absorção	70
5.1.1	Espectro de Absorção do Cristal Líquido 8CB	70
5.2	Varredura Z	73
5.2.1	Transmitância Normalizada	73
5.2.2	Formação de Lente Térmica	75
6	Conclusão	84

1. Cristais Líquidos

1.1 Introdução

É comum considerar que a matéria existe em apenas três estados físicos: sólido, líquido e gasoso. Mas nem sempre é assim. Alguns materiais não apresentam uma simples transição do estado sólido para o estado líquido. Em alguns casos, certos compostos orgânicos e sistemas coloidais apresentam uma série de transições envolvendo novas fases, denominadas de mesofases. As propriedades mecânicas, ópticas e estruturais dessas fases são intermediárias entre aquelas pertencentes a um sólido cristalino e aquelas pertencentes a um líquido isotrópico. Cristais líquidos podem fluir tal como um líquido isotrópico, perdendo completa ou parcialmente a ordem posicional e conservando a ordem orientacional das moléculas constituintes. Desse modo, garantem uma estabilidade mecânica semelhante aos sólidos e também apresentam propriedades ópticas comuns dos mesmos. A figura 1.1 apresenta uma representação esquemática das transições de fase em um sistema líquido-cristalino, formado por moléculas com uma forma geométrica similar a um bastão.

Figura 1.1: Esquema de fases sólida, líquido-cristalina e isotrópica para uma molécula tipo bastão [1].



A descoberta da mesofase líquido-cristalina foi atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer (1888) que observou num composto, conhecido como benzoato de colestérol, pontos distintos de fusão. Ele percebeu que, aumentando a temperatura de uma amostra sólida desse composto, ocorria uma transição para um líquido turvo e viscoso. Aumentando ainda mais a temperatura, a amostra se tornava um líquido transparente e menos viscoso. Reinitzer então enviou amostras para que Lehmann as pudesse observar em seu microscópio. Tanto um como outro obtiveram os mesmos resultados, onde o primeiro ponto de fusão ocorria a $145,5^{\circ}\text{C}$ e o segundo a $178,5^{\circ}\text{C}$. Ficou então proposta a existência desse novo estado de agregação da matéria [2, 3].

Mais tarde, o químico alemão Daniel Vorländer descobriu que um único composto poderia apresentar mais de uma fase líquido-cristalina. Além disso, ele identificou que a geometria em forma de bastão das moléculas parecia ser um fator determinante para que tais compostos apresentassem estados líquido-cristalinos [4]. Motivado com os trabalhos de Volander, o físico Emil Bose construiu uma teoria sobre os cristais líquidos tendo como base sua estrutura molecular. As formas como são conhecidas as diferentes fases líquido-cristalinas foram descritas por Georges Friedel em 1922 [5].

Compostos líquido-cristalinos, em geral, podem ter vários tipos de estrutura molecular, porém possuem uma característica em comum: apresentam alguma anisotropia em escala molecular [6]. As moléculas capazes de formar cristais líquidos são chamadas de mesógenos e devem possuir algum tipo de anisotropia em sua estrutura, que podem, por exemplo, assemelhar-se a bastões, ditos mesógenos calamíticos, ou assemelhar-se a discos, ditos mesógenos discóides. Os cristais líquidos podem ser classificados quanto a ordem posicional e orientacional de suas moléculas. Além disso, as fases líquido-cristalinas podem ser função da temperatura e/ou da concentração de um composto numa solução [7]. De forma geral, é possível destacar três principais mesofases: fase nemática, fase esméctica e fase colestérica. Neste trabalho nos deteremos apenas a fase nemática e a fase esméctica.

As transições de fase líquido-cristalinas podem ocorrer devido a variações da temperatura da amostra ou por meio de variações na concentração de mistura formadas por compostos anfífilos e solventes. Classificamos como termotrópicos os compostos cujas

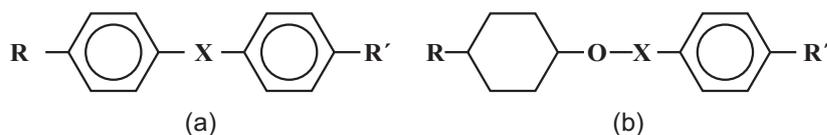
mesofases são observadas a partir de variações na temperatura. Já os compostos cuja mesofase se dá devido a variação de concentração e temperatura são chamados de liotrópicos [8, 9, 10]. Também é possível observar a fase líquido-cristalina em sistemas formados por dispersões coloidais de macromoléculas ou em sistemas poliméricos misturados com compostos termotrópicos, esses são os chamados cristais líquidos poliméricos.

Os cristais líquidos estão vastamente presentes em nosso cotidiano. Mostradores de relógios digitais, aparelhos de rádio, calculadoras, televisores, telas de computadores e telefones celulares são exemplos da aplicação desses compostos. A anisotropia no cristal líquido permite mudanças em suas propriedades ópticas pela aplicação de campos elétricos ou magnéticos, sendo essa a característica principal das aplicações dos cristais líquidos na tecnologia. Mas a aplicação dos cristais líquidos não se resume apenas a mostradores digitais. Cristais líquidos colestéricos podem ser aplicados em dispositivos capazes de medir temperatura baseando-se na propriedade de reflexão seletiva da luz por esses sistemas [11]. Também destaca-se a aplicação dos cristais líquidos no processo de imageamento e gravação óptica [12]. Outros estudos apontam a possibilidade do uso de cristais líquidos liotrópicos na indústria farmacêutica e fabricação de biossensores [13, 14, 15].

1.2 Estrutura Química

A estrutura básica mais comum de uma molécula de um cristal líquido compreende uma cadeia lateral R , dois ou mais anéis aromáticos A e A' , conectados por grupos de ligação X e Y , e um grupo terminal na outra extremidade da molécula, como representado na figura 1.2.

Figura 1.2: Estrutura típica de um cristal líquido formado por moléculas calamíticas. Em (a) temos moléculas formadas por anéis aromáticos, em (b) temos uma estrutura formada por um anel aromático e um grupo cíclico saturado (ciclohexano).



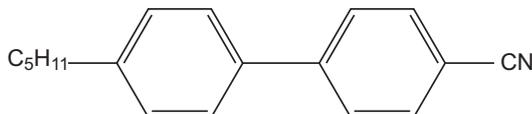
O comprimento e flexibilidade da cadeia lateral afetam diretamente a temperatura

de transição de fase e a mesofase [16]. A cadeia de ligação é o principal responsável pela forma alongada da molécula, influencia na temperatura de transição de fase e no comprimento de onda de absorção do composto [17]. De fato, a cadeia de ligação pode promover uma maior superposição das funções de onda dos orbitais moleculares dos grupos cíclicos, deslocando assim a banda de absorção destes compostos para a região de comprimentos de onda mais próxima da região do visível.

O grupo terminal é o principal responsável pela anisotropia dielétrica dos cristais líquidos. Uma anisotropia dielétrica alta é característica de grupos terminais polares; compostos com uma anisotropia dielétrica fraca são caracterizados por possuírem um grupo terminal apolar ou fracamente polar [16, 18].

Os grupos cíclicos são os que determinam as propriedades eletromagnéticas dos compostos. A maioria dos compostos contém um ou mais anéis, estes podem ser saturados, aromáticos e ainda uma combinação deles. Grupos cíclicos saturados possuem apenas elétrons que fazem ligação do tipo σ enquanto anéis aromáticos possuem, além de vários elétrons do tipo σ , seis elétrons do tipo π . Esses dois grupos cíclicos contribuem de maneiras diferentes para a temperatura de transição de fase, índice de refração e viscosidade do composto [19]. A figura 1.3 ilustra a estrutura do cristal líquido 4-*n*-pentil-4-cianobifenil (5CB).

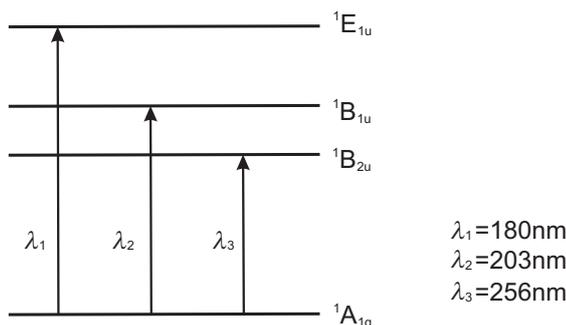
Figura 1.3: Estrutura química do cristal líquido 4-*n*-pentil-4-cianobifenil (5CB).



As propriedades eletrônicas das moléculas que constituem os cristais líquidos são, na maioria das vezes, responsáveis pelos processos que ocorrem nesses compostos. É uma vez que as moléculas constituintes do cristal líquido são muito grandes, as estruturas dos níveis de energia são bastante complexas [7]. Em geral, os níveis de energia se referem aos orbitais moleculares π , n e σ , com seus respectivos estados excitados, π^* , n^* e σ^* . Para o caso de cristais líquidos que contêm anel fenil, podemos usar os resultados de uma molécula de benzeno para interpretar a absorção do cristal líquido. A figura 1.4 apresenta

três possíveis transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ para a molécula de benzeno, onde, em geral, essas transições correspondem a absorção de luz na região próxima ao UV ($\leq 200nm$). Por outro lado, um anel ciclohexano saturado normalmente envolve elétrons do tipo σ , cabendo às transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ uma absorção de luz num comprimento de onda menor ($\leq 180nm$) em comparação com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura 1.4: Transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ numa molécula de benzeno[7].

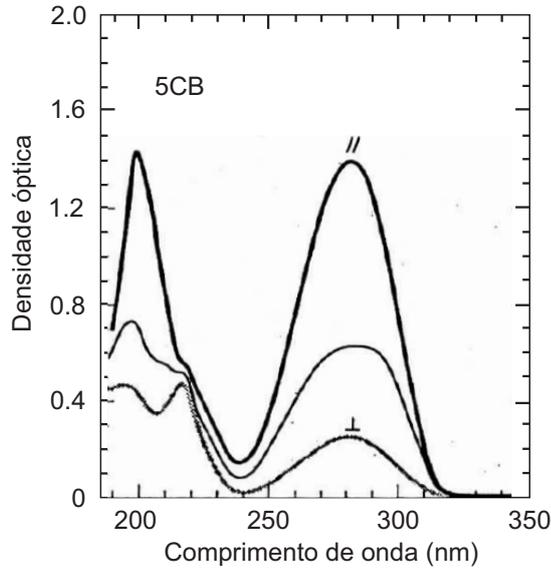


Assim, uma vez que cristais líquidos são, comumente, constituídos por moléculas orgânicas, estes possuem uma apreciável absorção na região UV. Já na região visível e próxima do regime infravermelho (de $0,4$ à $5\mu m$) há menos bandas de absorção, concedendo uma aparência transparente ao cristal líquido nessa região [7]. A figura 1.5 apresenta o espectro de absorção do cristal líquido 5CB. O coeficiente de absorção α na região ultravioleta ($\sim 200nm$) é da ordem de $10^3 cm^{-1}$, enquanto que na região visível ($\sim 500nm$), temos $\alpha \approx 10^0 cm^{-1}$; na região do infravermelho ($\sim 10\mu m$) $\alpha \leq 10^2 cm^{-1}$ [7].

1.3 Fases Líquido-Cristalinas

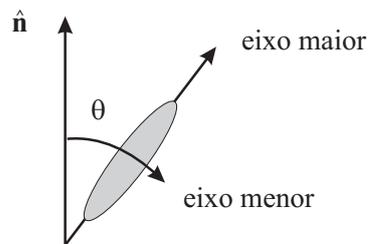
Como já mencionado, os cristais líquidos podem ser classificados tanto quanto a forma estrutural de suas moléculas quanto pelos parâmetros físicos que controlam a existência das mesofases. Já destacamos os três tipos: liotrópicos, poliméricos e termotrópicos. Aqui, vamos nos restringir a descrição das fases líquido-cristalinas de compostos termotrópicos. Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar uma grande variedade de fases líquido-cristalinas dependendo da estrutura molecular. Para esses compostos, três principais fases podem ser destacadas: a fase nemática, a colestérica e a esméctica. A

Figura 1.5: Espectro de absorção do cristal líquido nemático 5CB[7].



caracterização dessas fases depende do grau de ordenamento orientacional e posicional de suas moléculas constituintes. A ordem orientacional é definida a partir da direção média de orientação das moléculas na amostra, que pode ser representada por um vetor unitário \hat{n} , chamado vetor diretor. O ângulo θ formado entre o vetor diretor e o eixo maior das moléculas é, em geral, usado para determinar o grau da ordem orientacional em escala microscópica, como representado na figura 1.6. Já a ordem posicional é definida a partir da organização espacial dos centros de massa moleculares em uma ou duas direções do espaço, que pode ser diretamente associada a um estado de equilíbrio que antecede a formação da rede cristalina dos sólidos. Nas sessões seguintes serão destacadas as fases nemática e esmética.

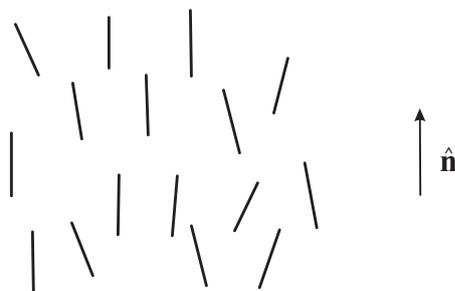
Figura 1.6: O vetor diretor \hat{n} forma um ângulo θ com o eixo maior da molécula de cristal líquido.



1.3.1 Fase Nemática

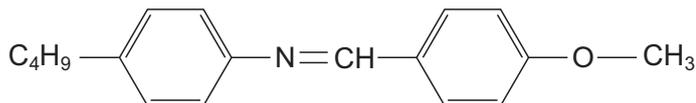
A fase nemática possui uma ordem orientacional de longo alcance das moléculas e possui uma ordem posicional de curto alcance. Ou seja, na fase nemática as moléculas são direcionalmente correlacionadas e são posicionadas aleatoriamente. A fase líquido-cristalina nemática é a fase mais simples. O que diferencia a fase nemática dos líquidos isotrópicos é justamente o fato dessa ordem orientacional de longo alcance não estar presente nos líquidos isotrópicos. É o vetor diretor \hat{n} que representa essa ordem orientacional indicando a direção preferencial para o alinhamento médio na fase nemática. A figura 1.7 mostra uma representação de como as moléculas se arranjam nesta fase.

Figura 1.7: Representação da orientação molecular média na fase nemática [17].



Outra característica da fase nemática é que ela é centrossimétrica, de forma que suas propriedades físicas são as mesmas para as direções \hat{n} e $-\hat{n}$. Além disso, a fase nemática é opticamente uniaxial, apresentando uma forte birrefringência nas direções paralela e perpendicular em relação ao vetor diretor \hat{n} . A figura 1.8, representa a estrutura do cristal líquido MBBA (4 - metoxi - benciliden - 4'butilanilina), que apresenta fase nemática entre as temperaturas de $20^{\circ}C$ e $47^{\circ}C$.

Figura 1.8: Estrutura química do cristal líquido MBBA.

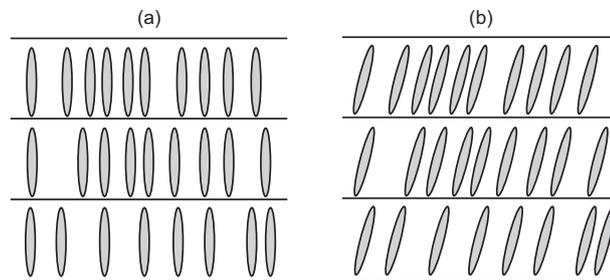


1.3.2 Fase Esmética

A palavra esmético foi utilizada por G. Friedel em 1922, quando observava que certas mesofases tinham propriedades mecânicas comuns aos sabões. Esmético vem de uma palavra grega que designa sabão. A fase esmética é caracterizada por manter as moléculas dispostas em camadas líquidas bidimensionais, que apresentam um espaçamento bem definido entre elas. Nessa estrutura haverá uma ordem translacional unidimensional de quase longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas. Nessa fase, as moléculas tendem a alinhar seus eixos maiores numa direção bem definida.

Existem vários tipos de fase esmética (esmética-A, esmética-C, \dots , I), sendo nomeadas de acordo com a orientação média das moléculas com respeito ao plano das camadas. A figura 1.9 representa o esquema do arranjo molecular da fase esmética-A e da fase esmética-C.

Figura 1.9: Arranjo típico das moléculas calamíticas na (a) fase esmética-A e na (b) fase esmética-C.



Devido suas condições de simetria, a presença de moléculas quirais em fases esméticas inclinadas favorecem o aparecimento de polarizações elétricas espontâneas em cada uma das camadas dessa fase [20, 21]. As fases esméticas-A e C são estruturadas em camadas, onde cada camada pode ser comparada a um líquido bidimensional. Estas fases diferenciam entre si apenas pelo ângulo θ formado em relação ao plano normal das camadas.

Fase Esmética-A

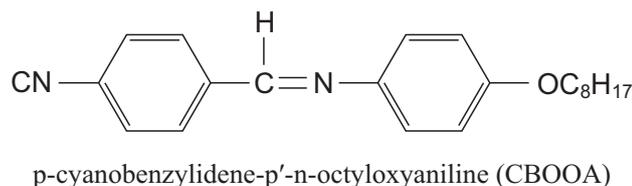
Esta é a fase esmética mais simples e foi a primeira a ser observada. Formada por camadas de moléculas cujos centros de gravidade não apresentam nenhum ordenamento

posicional de longo alcance, cada camada pode ser considerada como um líquido bidimensional. Não havendo forças externas, o alinhamento molecular médio é perpendicular ao plano das camadas [17, 9].

Nesta fase as moléculas podem permear entre as camadas, no entanto este processo é lento quando comparado a outros processos hidrodinâmicos. Assim a densidade de moléculas de cada camada pode ser dada como constante [17, 9]. As camadas formadas nessa fase possuem espessura d , que pode variar até duas vezes em relação ao tamanho das moléculas conforme a estrutura molecular do material. O tamanho das moléculas pode ser determinado pelo comprimento da parte rígida da molécula, grupo cíclicos e cadeia de ligação, da flexibilidade da cadeia lateral e do grupo terminal [22].

A fase esmética pode ser observada a partir de dois processos distintos: *melting* e *wetting* ou *freezing*. O primeiro consiste na destruição da simetria translacional no plano das camadas em sólidos cristalinos, que corresponde a um processo de fusão bidimensional. A segunda forma consiste em induzir termicamente uma estratificação de moléculas em camadas em fases menos organizadas, a partir do processo de molhagem (*wetting*) ou de congelamento (*freezing*). A figura 1.10 apresenta a estrutura molecular de um composto capaz de apresentar a fase esmética-A.

Figura 1.10: Estrutura química do cristal líquido CBOOA.



Assim como a fase nemática, esta fase é opticamente uniaxial, onde o eixo óptico pode ser determinado pelo eixo normal ao plano das camadas, que por sua vez é definido como eixo- z . Não havendo efeitos de superfície, as direções z e $-z$ são equivalentes [23]. Esta fase é, geralmente, simétrica em relação a rotação em torno do eixo molecular. Esta simetria é quebrada na fase esmética-C devido a inclinação das moléculas em relação ao plano das camadas, e como já dito, gera um ordenamento polar. Outra forma de quebrar a simetria molecular da fase esmética-A é a aplicação de um campo elétrico contínuo, \vec{E} ,

perpendicular ao vetor diretor \vec{n} . A magnitude da inclinação, θ_E , induzida pelo campo na fase esmética-A é proporcional a $|\vec{E}|^2$

1.4 Transições de Fase

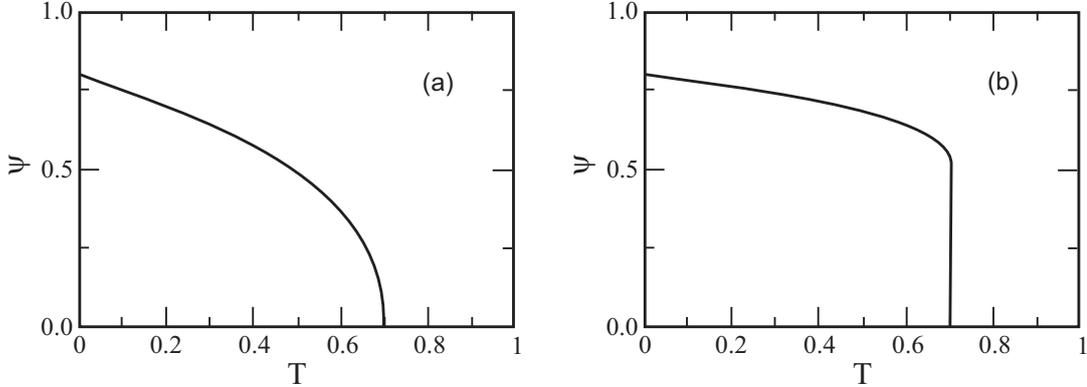
As transformações entre os vários estados da matéria estão entre os mais notáveis e espetaculares eventos macroscópicos da matéria. O estudo teórico e experimental das transições de fase já datam de mais de um século e há ainda muitos campos de estudo com problemas ainda não resolvidos.

Transições de fase são caracterizadas por mudanças bruscas, descontinuidades e fortes flutuações nas propriedades termodinâmicas do sistema envolvido. Quando envolve fases líquido-cristalinas, essas transições se dão por alguma mudança na simetria estrutural que corresponde a estágios intermediários da transição entre o estado sólido cristalino e o estado líquido isotrópico. Uma das razões para o interesse nesse estudo é devido à rica fenomenologia observada em suas propriedades térmicas nas vizinhanças de uma transição de fase [6].

Transições de fase, normalmente, refletem uma mudança na simetria de um sistema físico. Na transição do estado líquido isotrópico para o estado sólido cristalino, por exemplo, é possível perceber uma diferença significativa na simetria exibida por cada fase e, desse modo, as funções termodinâmicas não são continuamente analíticas ao longo dessa transição [24, 25]. Por causa dessa quebra de simetria, é necessário introduzir uma ou mais variáveis termodinâmicas para melhor descrever o sistema na região de temperaturas, T , menores que a temperatura de transição, T_c . Assim, introduzimos o que chamamos de *parâmetros de ordem*, que, de um modo geral, é uma variável termodinâmica que pode ser medida experimentalmente, assumindo valores não nulos para $T < T_c$ e valores nulos onde $T > T_c$. Em $T = T_c$, onde ocorre a transição de fase, o parâmetro de ordem pode mudar de forma contínua ou descontínua como mostra a figura 1.11 [24]. Quando a mudança é descontínua, esse parâmetro caracteriza uma transição de primeira ordem; já para o caso onde a mudança é contínua, a transição de fase é classificada como sendo de segunda

ordem.

Figura 1.11: Representação da dependência do parâmetro de ordem, ψ , com a temperatura, T . Em $T \rightarrow T_c$, o parâmetro de ordem pode ir a zero de forma (a) contínua ou (b) descontínua.



1.4.1 Transição Nemática-Esmética-A

A transição nemática-esmética-A envolve o rearranjo dos centros de gravidade das moléculas em planos equidistantes, característicos da fase esmética-A, mantendo a ordem orientacional característica da fase nemática. As moléculas podem se mover aleatoriamente no interior das camadas com o vetor diretor permanecendo perpendicular ao plano das mesmas. Nas últimas décadas diversas técnicas experimentais têm sido desenvolvidas no intuito de caracterizar essa transição. Uma das grandes questões desafiadoras têm sido determinar a ordem da transição, ou seja, se a transição é de primeira ou de segunda ordem. Alguns estudos preveem que esta ordem está relacionada com a diferença entre a temperatura de transição da nemática-líquida isotrópica e a temperatura de transição nemática-esmética-A, $T_{NI} - T_{NA}$ [17, 6, 23].

Próximo a transição nemática-esmética-A, um conjunto de características quase-esméticas na fase nemática pode conduzir a alterações drásticas em algumas propriedades importantes como coeficiente elástico, propriedades de transporte, etc. Nas seções seguintes, é feita uma abordagem da fenomenologia dos corantes e como estes também podem afetar as propriedades dos cristais líquidos.

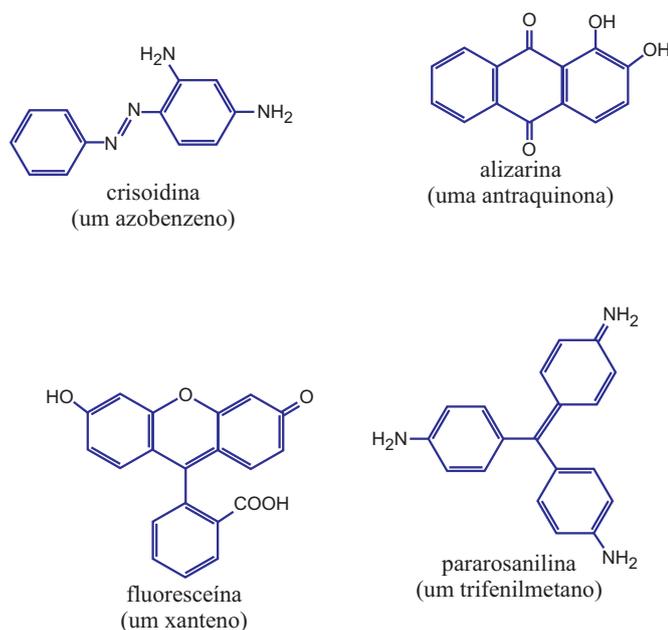
1.5 Corantes

Conhecemos como corante todo o composto capaz de alterar a cor de uma outra substância a qual tenha sido adicionado. Corantes naturais vêm sendo utilizados desde períodos pré-históricos nas pinturas rupestres, passando pelos egípcios com seus hieróglifos que, inclusive, descreviam como extraí-los de animais e vegetais e como utilizá-los [26]. Em 1856, William Henry Perkin produziu o primeiro corante sintético [26]. Dali em diante foi possível a produção de novos corantes, não só apenas com a função de colorir, mas com propriedades e aplicações específicas, tais como na impressão por jato de tinta[27], armazenamento óptico de dados[28, 29], mostradores digitais[30], marcadores biológicos[31, 32], entre outros [26, 33].

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método de fixação à fibra têxtil. Quanto a estrutura química, a classificação dos corantes pode ser feita em referência à parte da molécula que é responsável pela cor, ou seja, o grupo cromóforo. Desta forma, os corantes podem ser classificados como: corantes azoicos (grupo cromógrafo azo, correspondente a estrutura $-N=N-$), corantes nitrados e nitrosados (grupo cromógrafo $-NO_2$ ou $-NO$), corantes antraquinônicos (derivados da antraquinona)[34]. Além desses, é possível citar ainda uma grande variedade de corantes associados a outras estruturas químicas, mas que fogem ao escopo deste trabalho. De toda forma, um aspecto estrutural comum entre os corantes é a presença de um ou mais anéis benzênicos. A figura 1.12 ilustra exemplos da estrutura química de alguns corantes. Neste trabalho daremos atenção especial aos corantes que contém o grupo azo por conta de suas propriedades físico-químicas.

A adição de corantes em sistemas líquido-cristalinos têm sido uma prática comum por conta da possibilidade de alterar ou amplificar as propriedades físicas destes sistemas, especialmente as propriedades ópticas. Um bom exemplo disso é que a dopagem do cristal líquido com corante é capaz de amplificar as propriedades ópticas não lineares desses compostos. Um efeito que pode ser facilmente observado é o aumento da absorção em um comprimento de onda específico por um determinado composto líquido-cristalino

Figura 1.12: Representação da estrutura química de alguns corantes.



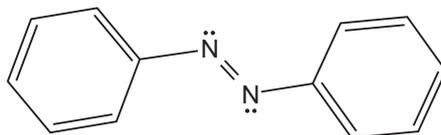
devido a presença do corante [17]. Em outros estudos, observa-se a ocorrência de fortes não-linearidades induzidas pelo torque intermolecular exercido pela fotoexcitação das moléculas de corantes misturadas com o cristal líquido [35]. De fato, cristais líquidos nemáticos dopados caracterizam-se por altos valores do índice de refração não linear, n_2 , da ordem de $10^3 \text{cm}^2/W$ [36, 37]. A adição de corantes pode ainda ser conveniente na modificação de certos parâmetros dos cristais líquidos, tais como tempo de resposta e viscosidade rotacional [38]. Na próxima seção, será apresentada a fenomenologia dos corantes que apresentam o grupo cromóforo azo, uma vez que este tipo de corante desempenha um papel fundamental no problema estudado neste trabalho.

1.5.1 Azocorantes

Dentre os diversos corantes orgânicos, os azoaromáticos, descobertos entre 1861 e 1863, ganharam uma grande atenção devido as suas propriedades físicas. Devido a sua estrutura química, representada na figura 1.13, este tipo de corante pode ter sua forma geométrica alterada a partir da exposição à radiação eletromagnética, favorecendo assim seu emprego em diversas aplicações tecnológicas. Os azocorantes constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil. Existem uma variedade

de mais de 60 tipos de azocorantes, com as mais diversas cores, tais como: *laranja ácido 7*, *amarelo de anilina*, *violeta azo*, *verde janus B*, *laranja de metila*, *vermelho de metila*, *preto do Sudão B* e a série *sudão I, II, III e IV*.

Figura 1.13: Estrutura de uma molécula de azobenzeno.

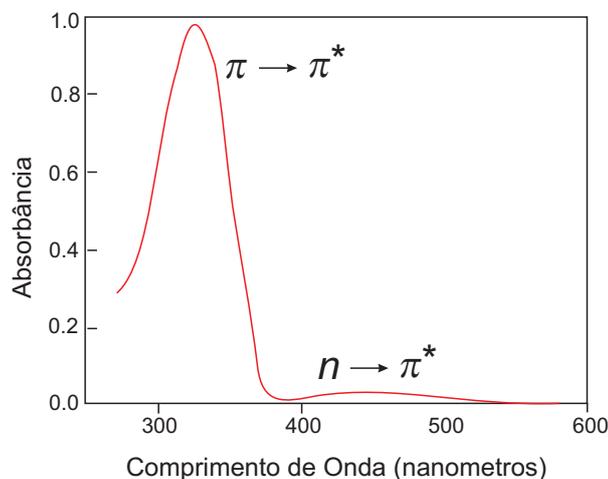


A estrutura da molécula contendo o grupo azo favorece uma alternância entre as ligações simples e duplas tornando possível elevadas induções de polarização na presença de campos elétricos [39]. Os corantes aromáticos possuem uma estrutura caracterizada por um grupo $-N = N-$ (grupo azo) entre anéis aromáticos, isso possibilita uma maior superposição entre os orbitais moleculares do tipo π , aumentando assim a probabilidade das transições eletrônicas entre os orbitais ligante, π , e o orbital antiligante, π^* . A polarização elétrica dessa molécula só é possível devido à ligação π que existe entre as moléculas de nitrogênio, o que permite o livre movimento dos elétrons para os pontos mais eletronegativos da molécula, dando origem a formação de dipolos. A grande superposição dos orbitais π faz com que estes compostos apresentem uma banda de absorção na região UV-visível diretamente associada a transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Além disso, a presença de cada átomo de nitrogênio fornece dois elétrons não compartilhados, que ocupam orbitais do tipo n . As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ estão representadas no espectro de absorção da figura 1.14. A depender do solvente e da adição de grupos doadores ou receptores de elétrons nos anéis benzênicos, as posições e amplitudes dessas bandas podem ser alteradas, principalmente em se tratando da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ que é mais sensível a essas mudanças [40].

Os azocorantes possuem duas conformações geométricas distintas: *trans* e *cis*. Uma característica interessante e amplamente estudada das moléculas azoaromáticas é a capacidade de isomerização que ocorrem devido as transições eletrônicas do grupo azo [41, 42, 43]. Isômeros são compostos que apresentam a mesma fórmula molecular porém com formas estruturais diferentes, o que os confere propriedades diferentes.

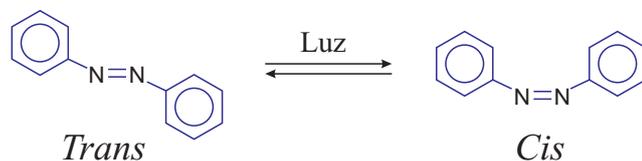
A primeira observação desse fenômeno data de 1937, feita por Hartley quando ob-

Figura 1.14: Espectro de absorção do azobenzeno, dissolvido em dimetilsulfóxido, $(CH_3)_2SO$, numa concentração de $1,32 \times 10^{17} \text{ moléculas/cm}^3$, com as respectivas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ [40].



servava uma molécula de azobenzeno exposta a luz visível [44, 45]. Pela analogia com os efeitos de isomerização e com a alteração das propriedades óticas, de ponto de fusão e momento de dipolo elétrico de outras classes de moléculas, Hartley chegou a conclusão de que existem isômeros *trans* e *cis*. A forma mais estável é a configuração *trans* que corresponde a conformação mais alongada da molécula. Esta é predominante em temperatura e luz ambiente. Quando irradiada por ondas eletromagnéticas com comprimento de onda próximo ao do pico de absorção, a conformação molecular muda para uma geometria em forma de *V*, que corresponde ao isômero *cis*. A figura 1.15 apresenta um esquema dos isômeros *trans* e *cis* da molécula do azobenzeno.

Figura 1.15: Isômeros *trans* e *cis* do azobenzeno.

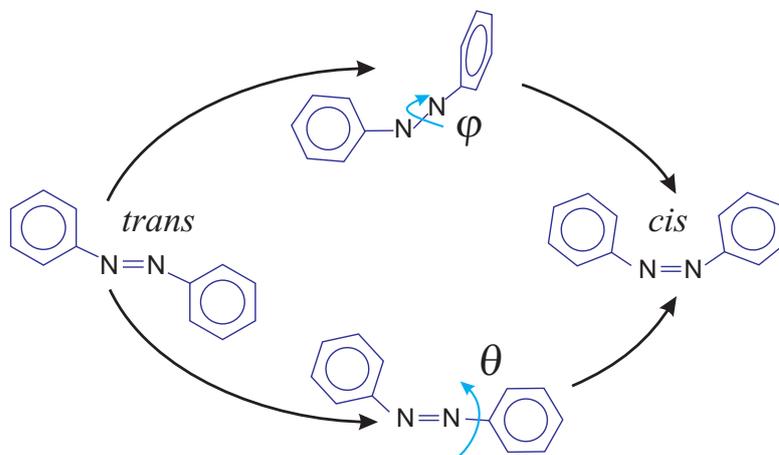


No momento em que luz incide sobre a molécula azoaromática, o fóton absorvido excita a molécula transformando a ligação π entre os átomos de nitrogênio em ligação π^* . Nesse momento, os estados vibracionais também são excitados. Essa dinâmica facilita a rotação dos grupos benzênicos em torno do eixo que contém o grupo azo ($-N=N-$). É a partir daí que há a possibilidade de transição entre as configurações isoméricas e

através desse mecanismo, com repetidas excitações e relaxações, que provoca mudanças nas orientações dos dipolos elétricos, é possível orientar os dipolos com a ação da luz e criar uma anisotropia no material [46]. Entretanto, nota-se ainda que, ambos os isômeros *trans* e *cis* exibem seu máximo de absorção na mesma região visível, o que dificulta um entendimento sólido desse processo de reorientação [47].

Há dois tipos de isomerização *cis-trans* possíveis para as moléculas azoaromáticas, podendo ser via rotação ou via inversão. Ambos os mecanismos estão ligados diretamente com a transição eletrônica sofrida pela molécula. O caminho de rotação se dá quando ocorre a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, desfazendo temporariamente a ligação π do grupo azo. Desse modo a molécula ganha mais um grau de liberdade que é a rotação em torno da ligação do eixo de ligação σ entre os átomos de nitrogênio. No segundo caso, via inversão, a transição de um elétron n para o orbital antiligante, π^* , gera uma re-hibridização do orbital sp possibilitando a isomerização [48, 49]. A figura 1.16 ilustra estes dois mecanismos de isomerização da molécula azobenzênica.

Figura 1.16: Mecanismos de isomerização *trans* e *cis* do azobenzeno.



1.6 Cristais Líquidos e Azocorantes

Cristais líquidos possuem uma grande anisotropia dielétrica e suas propriedades ópticas são muito sensíveis à presença de campos elétricos e magnéticos externos[17] que podem promover a reorientação do eixo óptico definido pelo diretor. Contudo, a reorientação

fotoinduzida pode ser potencializada pela simples adição de uma pequena porção de corantes absorventes [50, 51]. Essa amplificação na reorientação é resultado da soma da reorientação do diretor na presença de um campo externo, o torque óptico, mais um torque extra que é proporcionado pela presença do corante. Este efeito é chamado de torque induzido por corante ou torque induzido por absorção, que será discutido em maiores detalhes no próximo capítulo.

Em trabalhos realizados por Jánossy, observou-se que as respostas ópticas não lineares de cristais líquidos dopados com azo corantes são dependentes do ângulo entre o vetor diretor e a polarização do campo óptico [52]. Em particular, foram realizadas medidas de transmitância em amostras da mistura nemática comercial *E63*, dopadas com o azocorante *4'-dimetil-aminofenyl-[1,4-fenileno(diazo)-3-cloro-4-heptiloxi benzeno (R4)*, numa concentração 0.3% em massa. Usando porta amostras com espessuras de $100\mu\text{m}$ e que favorecem o alinhamento molecular normal à superfície do porta amostra (alinhamento homeotrópico), foi investigado como a transmitância de um feixe de prova com polarização extraordinária ou ordinária depende do ângulo de incidência de um feixe de bombeio, com comprimento de onda na região do espectro que corresponde a banda de absorção do corante. Foi observado que a razão entre a transmitância da onda ordinária e a transmitância inicial (sem feixe de bombeio) é independente da direção de propagação do feixe de bombeio, como mostra a figura 1.17. Por outro lado, foi observado que a razão entre a transmitância do feixe de prova com polarização extraordinária e a transmissão inicial cresce com o ângulo de incidência (figura 1.18). Além disso, foi observado que, na presença de absorção, tanto o isômero *cis* quanto o isômero *trans* amplificam de forma significativa o torque no vetor diretor. O fator de amplificação, η , foi medido como função do ângulo de incidência para amostras contendo 0,3% do corante *R4* e corante *DR13* (Disperse Red 13).

É importante destacar que nem todo sistema constituído por um cristal líquido dopado com corante exhibe a fotoisomerização *cis-trans*. A exemplo, nenhum efeito de fotoisomerização pode ser observado com o corante *DR13* [53].

No que diz respeito à dinâmica de reorientação do diretor, trabalhos recentes foram

Figura 1.17: Transmissão de um feixe de prova, com ângulo de incidência de 45° , normalizado com a transmissão inicial, em diferentes ângulos de incidência de um feixe de bombeio[52].

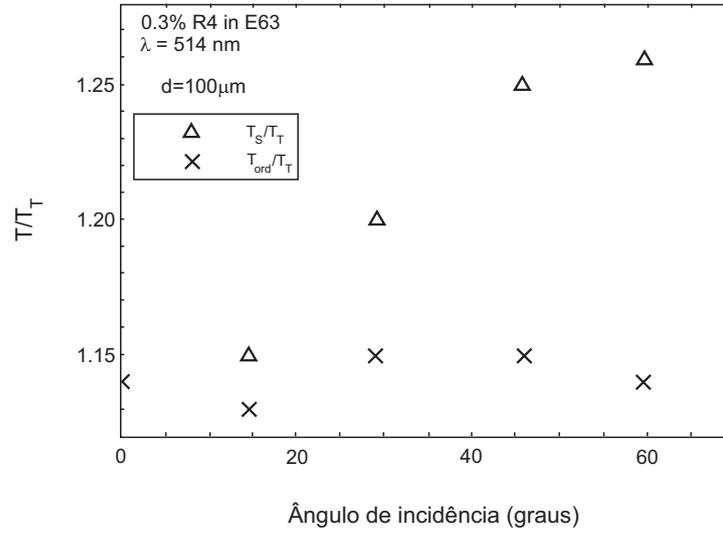
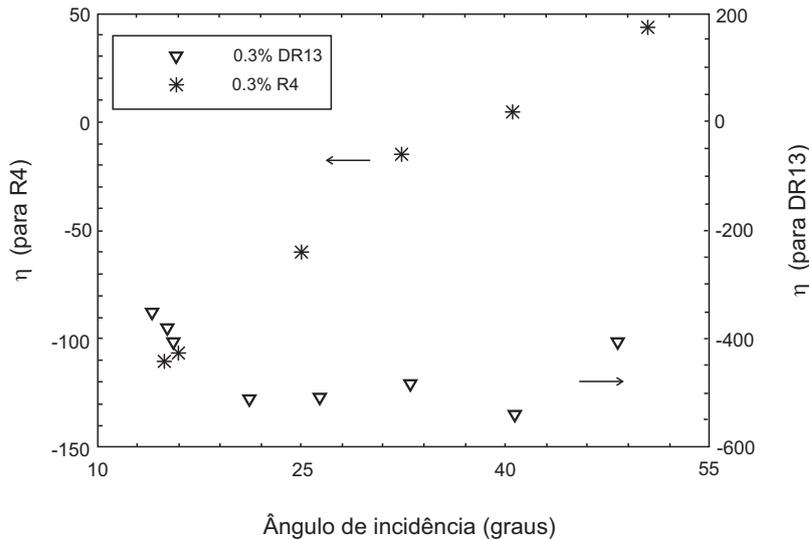


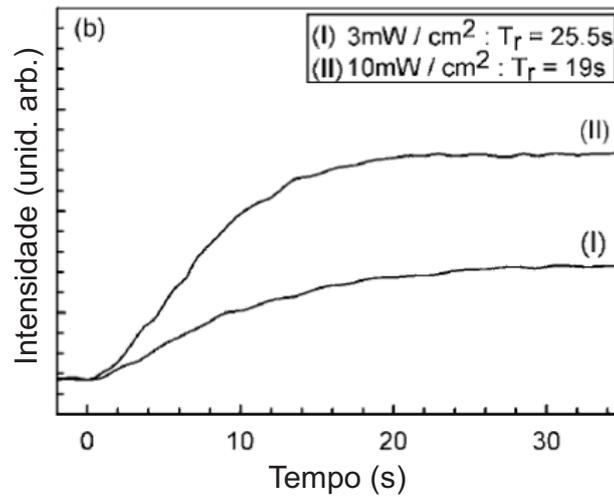
Figura 1.18: η como função do ângulo de incidência para R4 e DR13[52].



dedicados ao estudo do transiente de reorientação em cristais líquidos dopados com azocorantes a partir da técnica de reflexão total atenuada[54]. Neste caso, a onda evanescente de um feixe de bombeio induz uma fotoexcitação do azocorante enquanto uma onda evanescente de prova detecta o comportamento dinâmico em tempo real. Através desse método foi possível perceber que o tempo de resposta de fotoexcitação do sistema é de menos que $2ms$ com expectativa de ocorrência em uma região local de $100nm$, como mostra a figura 1.19.

Estes resultados demonstram que há uma rica fenomenologia associada à adição de

Figura 1.19: Tempo de resposta (T_r) da fotoexcitação da célula de cristal líquido dopado com corante.



corantes em cristais líquidos. Embora vários trabalhos tenham sido dedicados à caracterização dos efeitos da adição de azocorantes em cristais líquidos nemáticos, há uma escassez de trabalhos voltados à exploração do mecanismo de reorientação fotoinduzida em fases líquido-cristalinas mais organizadas. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é investigar se a adição de corantes pode auxiliar a reorientação do diretor em cristais líquidos na fase esméctica-A. Em particular, foram investigados como a temperatura da amostra, a concentração de corante e a presença de um campo elétrico externo influenciam a reorientação do diretor nesta fase. Para uma melhor compreensão dos resultados que serão apresentados, no próximo capítulo será feita uma breve revisão sobre a hidrodinâmica de cristais líquidos na fase nemática e esméctica. Em particular, serão apresentados os formalismos de reorientação do diretor e de deformação das camadas esmécticas. No capítulo 3, será feita uma breve revisão sobre o uso da técnica de varredura-Z resolvida no tempo na caracterização das propriedades de cristais líquidos. No capítulo 4, serão apresentados os procedimentos experimentais usados no trabalho. No capítulo 5 serão apresentados os principais resultados, com uma análise detalhada dos fenômenos envolvidos. Por fim, serão apresentadas as conclusões do trabalho e as perspectivas de futuros trabalhos.

2. Propriedades Ópticas de Cristais Líquidos com Corantes

O capítulo anterior foi dedicado à apresentação dos principais aspectos presentes na fenomenologia de cristais líquidos, tais como tipos de fase, estrutura molecular e propriedades ópticas lineares destes sistemas. A partir deste capítulo, será realizada uma breve revisão da hidrodinâmica das fases líquido-cristalinas e dos efeitos associados à aplicação de um campo externo. Mais especificamente, será abordado o fenômeno de reorientação molecular, suas principais características e sua associação com a resposta óptica não linear destes sistemas.

2.1 Resposta Não Linear dos Cristais Líquidos

Na fase isotrópica, a estrutura desordenada das moléculas resulta numa fase na qual todas as direções do espaço são equivalentes, isto é, qualquer propriedade é igual em todas as direções. De modo geral, materiais isotrópicos não lineares exibem respostas não lineares quando suas propriedades ópticas dependem da aplicação de um campo, geralmente de alta intensidade. No caso dos cristais líquidos, a interação entre as moléculas definem uma direção preferencial de alinhamento representada pelo vetor diretor, \hat{n} , que dá origem a uma anisotropia nas propriedades eletromagnéticas do material. Estes sistemas exibem respostas ópticas não lineares muito altas devido a sua anisotropia, onde uma rica fenomenologia pode ser observada. De fato, o índice de refração dos cristais líquidos muda drasticamente conforme a orientação do vetor diretor varia sob influência de um campo

externo [7]. Assim, as notáveis respostas ópticas não lineares dos cristais líquidos podem também ser observadas pelo efeito de um campo óptico de baixa intensidade.

Para entender melhor como ocorre a resposta óptica não linear de sistemas líquidos-cristalinos, é importante ter em mente como a polarização de um meio depende do campo elétrico aplicado. Em um meio não linear, a polarização elétrica pode ser escrita na forma de série como

$$\vec{P} = \varepsilon \left(\vec{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E} + \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \right) \quad (2.1)$$

com $\vec{\chi}^{(1)}$, $\vec{\chi}^{(2)}$ e $\vec{\chi}^{(3)}$ sendo os tensores susceptibilidade linear, quadrático e cúbico, respectivamente. O tensor susceptibilidade de primeira ordem (linear) é o responsável pelo fenômeno de refração e absorção do meio. Os demais tensores são responsáveis pelos fenômenos de origem não linear, compreendendo absorção e refração não linear, geração de harmônicos, conjugação de fase, assim como mistura de frequências [17, 7, 55]. O tensor de segunda ordem (quadrático), por exemplo, é responsável pela geração de segundo harmônico (*Second harmonic Generation - SHG*). Como as direções \hat{n} e $-\hat{n}$ são equivalentes nos cristais líquidos uniaxiais, estes sistemas são centrossimétricos e por isso não apresentam efeitos não lineares de segunda ordem como a geração de segundo harmônico e efeito eletro-óptico [7]. No entanto, a presença do tensor susceptibilidade de terceira ordem não-nulo garante a presença de efeitos não lineares dessa ordem como efeito Kerr óptico, efeito de auto-focalização e auto-defocalização, auto-modulação de fase, etc.

Para o efeito Kerr óptico, o índice de refração varia proporcional a intensidade óptica:

$$\Delta n = n_2 I, \quad (2.2)$$

onde n_2 é o índice Kerr óptico não linear. A principal resposta não linear de terceira ordem num cristal líquido se dá na variação do índice de refração devido ao processo de reorientação coletiva, cuja resposta é aproximadamente proporcional a intensidade óptica e, por isso, é tido como efeito tipo Kerr óptico. Em uma fase líquido-cristalina, o índice Kerr óptico é reportado como sendo da ordem de $10^{-5} \text{cm}^2/W$. Isto é cerca de 10^7 vezes

Tabela 2.1: Índice de refração linear de vários materiais [55].

Material	Fase de Agregação	n_2 (cm ² /W)	Mecanismo
Arseneto de Gálio (GaAs)	Sólida Cristalina	3.3×10^{-13}	Transições Eletrônicas
Trissulfeto de Arsênio (As ₂ S ₃)	Vítrea	2.0×10^{-13}	Transições Eletrônicas
Disulfeto de Carbono (CS-2)	Líquida Isotrópica	3.2×10^{-14}	Reorientação Molecular
4-Etil-oxi-benzilideno-4-butil-anilina (EBBA)	Líquida Isotrópica	6.0×10^{-12}	Reorientação Molecular
4-Etil-oxi-benzilideno-4-butil-anilina (EBBA)	Nemática	5.0×10^{-7}	Reorientação Molecular Coletiva

maior que os índices típicos de líquidos orgânicos e entre 10^9 e 10^{12} vezes maior do que o observado em materiais inorgânicos [56, 55], como exemplificado na Tabela 2.1.

2.2 Dinâmica de Relaxação do Vetor Diretor

Já vimos que na fase nemática as moléculas alinham-se numa direção preferencial dada pelo vetor diretor \hat{n} , e que as direções \hat{n} e $-\hat{n}$ são equivalentes. Para caracterizar as diferentes fases que ocorrem nos cristais líquidos, utilizamos um parâmetro de ordem S , que é diretamente ligado a ordem do sistema [57]. Para identificar um parâmetro de ordem apropriado para os cristais líquidos nemáticos, consideramos a estrutura observada e a simetria que essa fase exhibe [58]. A simetria na fase nemática é menor do que a simetria da fase isotrópica e, desse modo, podemos definir um parâmetro de ordem que seja diferente de zero na fase nemática e nulo para a fase isotrópica. Assim, o parâmetro de ordem mais adequado é [17]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \langle P_2(\cos\theta) \rangle \quad (2.3)$$

O parâmetro de ordem S quantifica a ordem orientacional presente nos cristais líquidos representando a tendência das moléculas se alinharem em média na direção do vetor \hat{n} . Ou seja, S é uma medida do alinhamento médio da amostra, que leva a condição de anisotropia. Logo, $S = 0$ corresponde a fase isotrópica, onde todas as direções de alinhamento molecular são igualmente prováveis, e $S = 1$ corresponde a fases nemáticas completamente ordenadas. Aqui θ é o ângulo que o eixo de simetria da molécula calamítica faz com o diretor, enquanto $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ representa a média termodinâmica do Polinômio de

Legendre de segunda ordem, $P_2(\cos\theta)$. Portanto, valores intermediários entre $S = 0$ e $S = 1$ descrevem graus intermediários de ordenamento, e assim, do ponto de vista microscópico, S é considerado uma média estatística do comportamento molecular individual [17]. Além disso, o parâmetro de ordem pode ser diretamente relacionado com algumas quantidades físicas determinadas experimentalmente, tais como a susceptibilidade diamagnética, χ , ou a constante dielétrica, ε [59].

Em um nemático ideal, as moléculas permanecem alinhadas ao longo da direção preferencial do vetor diretor \hat{n} , no entanto, em reais circunstâncias, as conformações observadas não são uniformes tendo em vista os efeitos de campos externos e condições de contorno nas superfícies, ocorrendo distorções nas moléculas que se propagam em distâncias muito maiores que o comprimento das moléculas. Essas distorções propagam-se em distâncias de até $1\mu m$, enquanto as dimensões moleculares são da ordem de 20Å . Assim, podemos definir o meio nemático como sendo contínuo, desconsiderando detalhamentos estruturais microscópicos [59]. A partir daí é possível construir uma teoria elástica que descreva as deformações sofridas a partir de um elemento de volume ao longo da amostra de cristal líquido observada. As seções seguintes tratam da teoria elástica dos nemáticos, dos efeitos de campos externos sobre essas amostras, condições de contorno e da transição de Fréedericksz.

2.2.1 Teoria Elástica Contínua dos Nemáticos

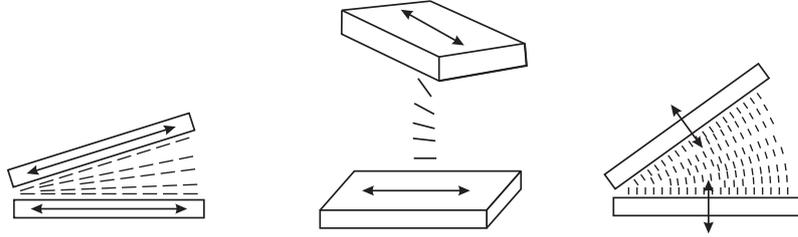
Com o olhar macroscópico sobre os cristais líquidos, a anisotropia é uma propriedade local que pode variar ao longo da amostra. De fato, a direção do diretor e do eixo óptico podem variar gradualmente de um ponto para outro no espaço, dentre outros motivos, pela influência da superfície de recipientes onde a amostra está contida. Em geral essas variações são suaves embora verifique-se uma variação espacial rápida do diretor em torno de certos pontos ou linhas dos nemáticos que constituem defeitos de orientação. Para uma situação ideal, isto é, com o vetor diretor orientado uniformemente em toda a amostra, livre de qualquer influência externa, teríamos uma situação que corresponderia a um

estado de menor energia do sistema. As distorções na fase nemática representam estados em que o diretor não possui uma orientação espacial uniforme e a essas distorções está associada uma energia de caráter elástico que pode ser expressa em termos das derivadas espaciais do vetor diretor. A densidade de energia livre de um cristal líquido nemático pode ser escrita como[60]:

$$f_d = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + K_{22} (\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n})^2 + K_{33} (\hat{n} \times \vec{\nabla} \times \hat{n})^2 \right] \quad (2.4)$$

Essas derivadas definem as diferentes distorções do diretor ao longo da amostra e são representadas por três contantes positivas, chamadas de **contantes elásticas de Frank**: K_{11} em conformidade com $\vec{\nabla} \cdot \hat{n} \neq 0$; K_{22} em conformidade com $\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n} \neq 0$; e K_{33} em conformidade com $\hat{n} \times \vec{\nabla} \times \hat{n} \neq 0$. A essas três constantes, pode-se identificar três tipos básicos de deformações, chamadas de *splay*, *twist* e *bend*. A figura 2.1 apresenta um esquema de como as molécula tendem a se ordenar nessas distorções [17].

Figura 2.1: Tipos de deformações em cristais líquidos: *splay*, *twist* e *bend* [17].



Qualquer distorção de um cristal líquido nemático pode ser representado em termos dessas três distorções básicas acima citadas. Porém, quando submetidos a campos externos (magnéticos ou elétricos), dois termos com contribuições desses campos devem ser acrescentados a energia livre do sistema:

$$f = f_d + f_m + f_e \quad (2.5)$$

onde

$$f_m = -\chi_a [\vec{H} \cdot \hat{n}]^2 \quad (2.6)$$

e

$$f_e = -\frac{1}{2}\Delta\epsilon [\vec{E} \cdot \hat{n}]^2 \quad (2.7)$$

Aqui, f_m e f_e são respectivamente as densidades de energia associadas ao campo magnético H e ao campo elétrico E . χ_a corresponde à anisotropia diamagnética do sistema definida por $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, onde χ_{\parallel} é susceptibilidade diamagnética na direção paralela ao diretor e χ_{\perp} susceptibilidade diamagnética perpendicular ao diretor. De maneira análoga, $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ representa a anisotropia dielétrica, definida como a diferença entre as constante dielétrica paralela (ϵ_{\parallel}) e perpendicular (ϵ_{\perp}) ao diretor. A partir das equações 2.6 e 2.7, podemos entender como as anisotropias na susceptibilidade diamagnética e constante dielétrica desempenham um papel importante nas propriedades de um sistema líquido-cristalino. Por exemplo, em uma amostra com uma anisotropia dielétrica positiva ($\epsilon_a > 0$), as moléculas tendem a se alinhar na direção de um campo elétrico externo para minimizar a energia do sistema. Por outro, as moléculas tenderão a se alinhar na direção perpendicular ao campo elétrico externo se $\epsilon_a < 0$. Assim, podemos escrever a energia livre como:

$$H = \int_{vol} f dv \quad (2.8)$$

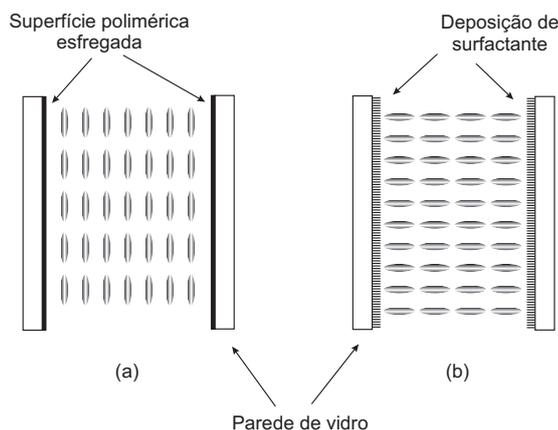
As equações 2.5 e 2.8 constituem as equações fundamentais da teoria elástica do contínuo para os cristais líquidos [17, 58]. Além dessas formas de distorção, a orientação do diretor também pode ser definida pela superfície do recipiente que comporta a amostra e impõe uma orientação às moléculas. Essas superfícies são chamadas de superfícies de contorno e elas alteram a configuração do diretor próximo da superfície [61].

2.2.2 Ancoramento e Condições de Contorno

Chamamos ancoramento a forma como o vetor diretor se alinha as superfícies de contorno do recipiente que contêm a amostra de cristal líquido. Em muitos experimentos e aplicações tecnológicas, os cristais líquidos são confinados entre placas de vidro e, portanto, estão sujeitos a essas condições de contorno impostas pelas superfícies da placa. Em

situações práticas de laboratório, é isso que ocorre: as forças da superfícies são fortes o suficiente para impor uma direção bem definida ao vetor diretor \hat{n} na superfície, e este é o caso que denominamos “forte ancoramento”. Na figura 2.2 temos dois exemplos deste ancoramento: no primeiro caso temos o que é chamado de alinhamento *homeotrópico*, o diretor é forçado a permanecer perpendicularmente em relação a superfície; no segundo caso temos o alinhamento *planar*, este se dá quando o diretor é fixado uniformemente paralelo à superfície da placas [62]. A depender da intensidade da interação, esta ordem de orientação imposta pela superfície pode propagar-se gerando uma orientação uniforme do diretor ao longo de todo o volume da amostra [59, 61].

Figura 2.2: Células de cristal líquido nemático: (a) alinhamento homogêneo (ou planar) e (b) alinhamento homeotrópico [7].



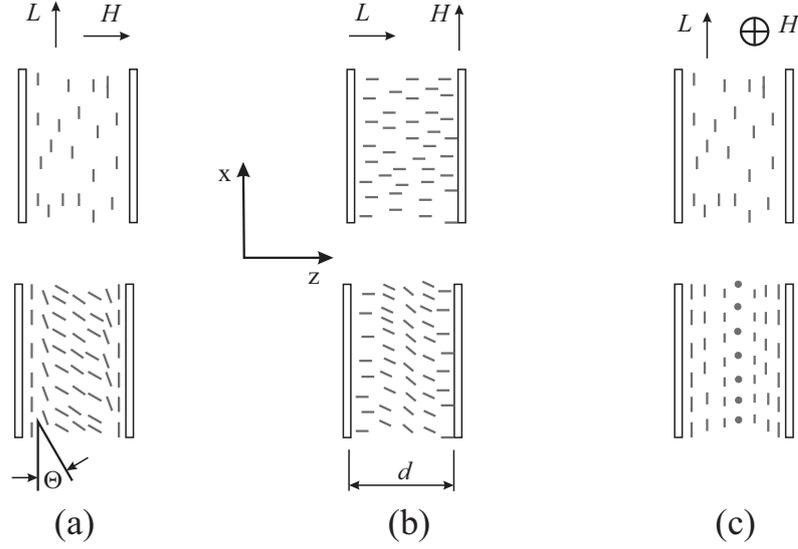
Alguns métodos especiais podem ser utilizados para tratar as superfícies onde se deseja ter um alinhamento da amostra de cristal líquido como, por exemplo, induzir mecanicamente ranhuras na superfície dos substratos ou modificá-los por deposição de agentes químicos como surfactantes e polímeros [63].

2.3 Transição de Fréedericksz

Em amostras líquido-cristalinas sob forte ancoramento superficial, os efeitos associados a aplicação de um campo elétrico ou magnético externo podem gerar distorções na ordem orientacional do sistema. Este é um problema de grande importância para a tecnologia dos mostradores digitais. Em particular, considere uma amostra nemática sob forte

ancoramento planar ou homeotrópico, onde um campo externo é aplicado numa direção perpendicular ao alinhamento induzido pela superfície, como mostra a figura 2.3. Neste caso, vamos considerar uma amostra com anisotropia dielétrica positiva.

Figura 2.3: Representação da transição de Fréedericksz para uma amostra nemática nas seguintes geometrias: (a) *splay*, (b) *bend* e (c) *twist*.



Quando a intensidade do campo aplicado é pequena, o alinhamento imposto pela superfície mantém a orientação das moléculas ao longo de toda a amostra. Porém, se a magnitude do campo aplicado for suficientemente grande, este será capaz de reorientar as moléculas da amostra na sua direção. Esta mudança na orientação do diretor é denominada de **Transição de Fréedericksz** e é caracterizada por um valor crítico para o campo elétrico tal que ocorra a transição de uma configuração do diretor para outra. Na aproximação em que todas as constantes elásticas da fase nemática são iguais ($K_{ii} = K$), denominada de aproximação de uma constante, o valor do campo crítico E_c é dado por

$$E_c = \frac{\pi}{d} (K/\epsilon_a) \quad , \quad (2.9)$$

onde d é a espessura da amostra. Para amostras com espessura da ordem de $1\mu m$, por exemplo, a aplicação de uma voltagem de $1V$ é capaz de gerar essa deformação.

A Transição de Fréedericksz é um dos princípios utilizados na construção de mostradores de cristal líquido. Basicamente, tem-se uma amostra confinada, devidamente

orientada, entre dois polarizadores cruzados; um feixe de luz é incidido neste conjunto constituído por polarizador, amostra, analisador, e é a partir daí que entra em ação a transição de Fréedericksz: ela permitirá, ou não, a passagem de luz pelo conjunto definindo desse modo o pixel que aparecerá aceso, ou apagado, no mostrador digital de cristal líquido. A transição foi inicialmente observada por Fréedericksz e Zolina por volta do ano de 1927[64], e como vimos ela está relacionada com as constantes elásticas do material, com a espessura da amostra de cristal líquido dentro do recipiente [65], com o campo elétrico e com o ancoramento da superfície.

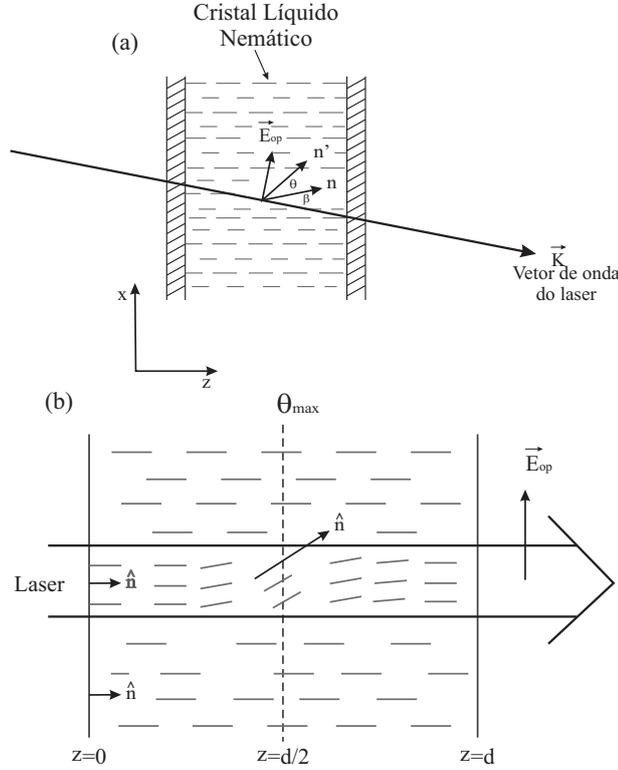
2.4 Reorientação Fotoinduzida

Quando um campo elétrico ou magnético atua sobre um cristal líquido, são visualizadas mudanças na estrutura macroscópica do composto devido à desestabilização e reorientação da vetor diretor. O campo externo induz uma modificação na orientação do diretor a partir de seu acoplamento com a polarização ou magnetização da amostra, dependendo assim da anisotropia dielétrica e/ou da anisotropia diamagnética do composto. Ou seja, na presença de campos externos, os cristais líquidos sofrerão a influência de torques que modificarão a orientação do vetor diretor e uma variação no tensor dielétrico.

Para que se compreenda a importância deste tipo de fenômeno associado a reorientação do vetor diretor, \hat{n} , induzida por um campo óptico, a não linearidade de cristais líquidos devido à reorientação do diretor chega a ser 10^9 vezes maior que a reorientação molecular observada no disulfeto de carbono (CS_2) [66].

Considerando o esquema da figura 2.4, tem-se um laser linearmente polarizado incidindo numa amostra nemática alinhada homeotropicamente. O vetor de propagação da onda, K , faz um ângulo β com a direção original do diretor, antes da perturbação óptica. Em uma amostra com anisotropia dielétrica positiva ($\epsilon_a > 0$), o campo elétrico óptico irá induzir uma reorientação do diretor, representado pelo ângulo θ . Usando a aproximação de uma constante, é possível minimizar a energia total usando o cálculo variacional e obter a equação de equilíbrio do sistema, que representa o balanço entre os torques óptico

Figura 2.4: (a) Geometria típica usada no estudo da reorientação do diretor em um filme nemático sob ancoramento planar [7]. \hat{n} e \hat{n}' representam o alinhamento molecular médio antes e depois da aplicação do feixe óptico. (b) Representação da reorientação induzida por laser linearmente polarizado ao longo de um filme de cristal líquido nemático com alinhamento homeotrópico [7].



e elástico:

$$K \frac{d^2\theta}{dz^2} + \frac{\Delta\varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi} \sin 2(\beta + \theta) = 0 \quad . \quad (2.10)$$

Aqui, $\langle E_{opt}^2 \rangle$ corresponde ao valor médio do campo elétrico óptico. Uma vez que consideramos θ pequeno, é possível simplificar a expressão acima:

$$2\xi \frac{d^2\theta}{dz^2} + (2 \cos 2\beta) + \sin 2\beta = 0, \quad (2.11)$$

onde $\xi^2 = 4\pi K / [\Delta\varepsilon \langle E^2 \rangle]$ é um comprimento característico, denominado de comprimento de coerência. Mas como o cristal líquido nemático possui uma alta birrefringência, qualquer que seja a variação na orientação do vetor diretor será capaz de modificar o índice de refração gerando um efeito óptico observável. Considerando que haja um forte ancoramento na superfície, nesse caso, alinhamento homeotrópico ($\theta = 0$ em $z = 0$ e em

$z = d$), a solução para a expressão 2.11 é

$$\theta = \frac{1}{4\xi^2} \text{sen}2\beta (dz - z^2), \quad (2.12)$$

que indica que a reorientação é máxima no centro e muito pequena nas superfícies onde ocorre o ancoramento, como ilustra a figura 2.4b. Em consequência dessa reorientação, o feixe incidente experimenta uma dependência na variação do índice de refração com dependência em z , sendo proporcional a

$$\Delta n = n_e(\beta + \theta) - n_e(\beta), \quad (2.13)$$

onde

$$n_e(\beta + \theta) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\left[n_{\parallel}^2 \cos^2(\beta + \theta) + n_{\perp}^2 \text{sen}^2(\beta + \theta) \right]^{1/2}} \quad (2.14)$$

é o índice de refração extraordinário, com $n_{\parallel} = \sqrt{\epsilon_{\parallel}}$ e $n_{\perp} = \sqrt{\epsilon_{\perp}}$. Quando θ é pequeno, as variações do índice de refração são proporcionais ao quadrado do módulo do campo elétrico óptico:

$$\Delta n = n_2(z) \langle E_{opt}^2 \rangle, \quad (2.15)$$

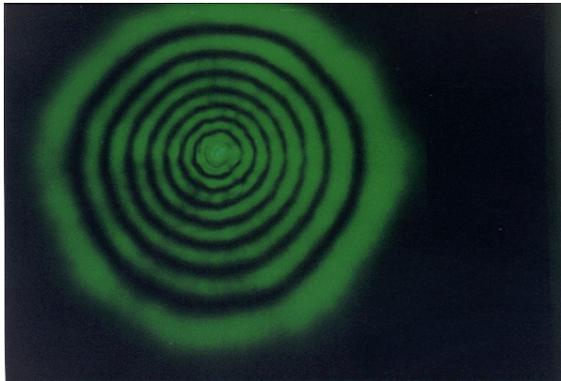
onde

$$n_2(z) = \left[\frac{\epsilon_a^2 \text{sen}(2\beta)}{4Kc} \right] (dz - z^2) \quad (2.16)$$

Como podemos ver na equação 2.16, a resposta óptica não linear da amostra é nula para $\beta = \pi/2$. Por esta razão, não é possível estudar as propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos sob incidência normal em condições de contorno homeotrópicas. Note que o valor médio $\langle n_2 \rangle$ é proporcional à d^2 , de forma que a resposta óptica não linear do sistema depende da espessura da amostra. Para uma amostra com $d = 50\mu\text{m}$, $\epsilon_a = 0.68$, $K = 10^{-6}$ dyn e $\beta = 15^\circ$, temos $\langle n_2 \rangle = 0.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$. A figura 2.5 mostra o fenômeno

de auto-modulação de fase de um feixe ao se propagar em uma amostra líquido-cristalina [67].

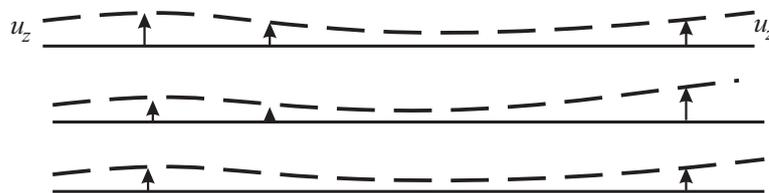
Figura 2.5: Auto-modulação de fase em um sistema líquido-cristalino [67].



2.5 Teoria Elástica Fase Esmética

Como foi dito no capítulo anterior, um dos objetivos do trabalho é determinar como a resposta óptica de cristais líquidos muda nas proximidades de uma transição nemática-esmética de primeira ordem. Para compreender melhor o nosso trabalho, faz-se necessária uma breve revisão das propriedades elásticas da fase esmética. Como vimos na seção 1.3.2, as distorções na ordem esmética são descritas a partir de uma função deslocamento que mede quanto as camadas esméticas são perturbadas de suas posições de equilíbrio, como mostra a figura 2.6.

Figura 2.6: Variável de deslocamento unidimensional para um esmético.



Agora, vamos considerar que qualquer distorção na ordem orientacional deforma a ordem da fase esmética. Embora esta hipótese não seja verdade, especialmente em amostras esméticas espessas, ela permite conectar as flutuações no diretor com as flutuações da ordem esmética no plano das camadas: $\delta\hat{n} = -\vec{\nabla}_{\perp}u$. Considerando pequenos deslo-

camentos em torno da posição de equilíbrio, podemos escrever a energia livre do sistema em função de $u(r)$, dentro de uma aproximação harmônica, como:

$$\mathcal{H}_B = \int_{a_0}^L d^3r \left[\frac{B}{2} \left(\frac{\partial u(\vec{r})}{\partial z} \right)^2 + \frac{K}{2} (\Delta_{\perp} u(\vec{r}))^2 \right] \quad (2.17)$$

sendo $\Delta_{\perp} u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$. O limite de integração L corresponde ao tamanho transversal do filme e o limite inferior a_0 é o comprimento de corte, da ordem do diâmetro molecular dos compostos calamíticos, em torno de 4 \AA . As propriedades elásticas são descritas pelas constantes B , que descreve o custo energético que está associado com a compressão e a dilatação das camadas, e K , que é a constante efetiva de Frank, representando o custo energético das ondulações das camadas esméticas. A dimensão de B é dyn/cm^2 e a dimensão de K_1 é dyn . É conveniente introduzir o comprimento característico associado à fase esmética

$$\lambda_c = \left(\frac{K}{B} \right)^{1/2}. \quad (2.18)$$

Aqui λ_c representa a distância mínima entre as camadas esméticas para o qual a ordem esmética ainda pode existir. Longe das transições de fase, λ_c pode ser comparado a espessura da camada d .

Usando este mesmo formalismo, é possível incluir os efeitos de campos externos. No caso da presença de um campo elétrico paralelo a direção z , podemos escrever a contribuição do campo para a energia livre como

$$\mathcal{H}_E = \int_{a_0}^L d^3r \frac{1}{8\pi} \epsilon_a \vec{E}^2 |\vec{\nabla}_{\perp} u(\vec{r})|^2 \quad (2.19)$$

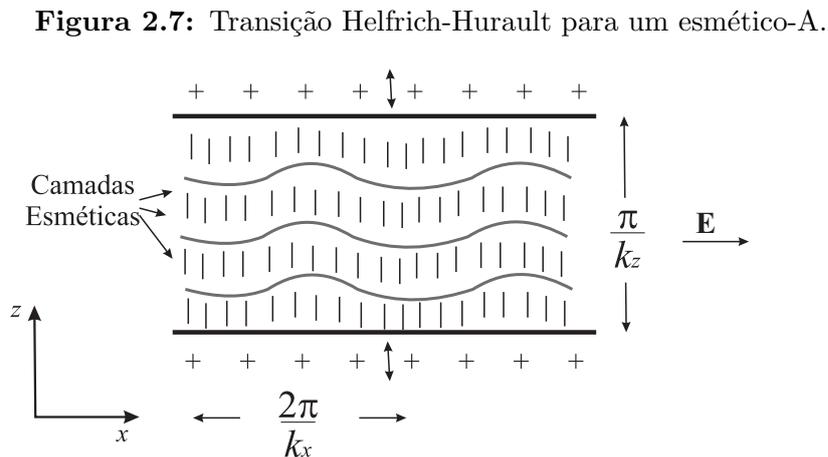
Vários estudos têm demonstrado que a presença de campos elétricos externos podem influenciar nas propriedades físicas de cristais líquidos da fase esmética [68, 69, 70]. Estudos datados da década de 70 apontam evidências teóricas de que o padrão orientacional de cristais líquidos pode ser menos estável na presença de campos externos, elétrico ou magnético [71, 72], de maneira similar ao observado em cristais líquidos colestéricos [73].

Na seção seguinte falaremos sobre a instabilidade na ordem esmética induzida pela ação de campos externos, num fenômeno conhecido como **Efeito Helfrich-Hurault**.

2.5.1 Efeito Helfrich-Hurault

Considere uma amostra esmética em uma célula com condições de contorno hometrópicas, de forma que as camadas esméticas tendem a se alinhar paralelas às superfícies. Nesta configuração, as camadas são paralelas ao plano $x - y$ de duas placas de vidro e com as moléculas alinhadas ao longo da direção z . Se a amostra possuir uma anisotropia dielétrica positiva e um campo elétrico, \vec{E} , for aplicado na direção x , o sistema deve rotacionar o eixo óptico de modo a minimizar a energia. Se o campo elétrico for muito alto, uma reorientação do diretor ao longo do eixo x corresponderia ao caso limite $(\partial u / \partial z) \rightarrow \infty$, de forma que uma energia infinita seria necessária para isso. Neste caso, uma configuração de equilíbrio distinta deve ocorrer no sistema.

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 das ondulações, como representado na figura 2.7.



Em termos do deslocamento, u , podemos escrever

$$u(x, z) = u_0(z) \cos kx, \quad (2.20)$$

onde \hat{k} é um vetor de onda. A dependência em z da equação 2.20 indica que o deslocamento

deve desaparecer em ambas as superfícies em contato com substratos homeotrópicos da célula. De fato, para pequenas amplitudes de distorção, podemos tomar $u_0(z)$ como uma onda senoidal que desaparece tanto para $z = 0$ quanto para $z = d$, de modo que

$$\left. \begin{aligned} u_0(z) &= u_0 \text{sen}(k_z z), \\ k_z &= \frac{\pi}{d}. \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

Esta distorção das camadas corresponde a um eixo óptico localmente definido por

$$\left. \begin{aligned} n_x &= -\frac{\partial u}{\partial x} = \epsilon \text{sen}(k_z z) \text{sen} kx, \\ n_y &= 0, \\ n_z &\simeq 1. \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

Usando as equações 2.20 and 2.21 e considerando que a energia livre total é $\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_B + \mathcal{E}_B$, podemos escrever o valor médio da densidade de energia livre, $\langle F_T \rangle$, como:

$$\langle F_T \rangle = \frac{\epsilon^2}{8} B \left[\left(\frac{k_z}{k} \right)^2 + k^2 \lambda_c^2 \right] - \frac{\epsilon^2}{32\pi} \epsilon_a E^2. \quad (2.23)$$

Aqui temos que quando o coeficiente de ϵ^2 na equação 2.23 é maior que zero para todos os valores de k , o arranjo com as camadas esmétricas não-perturbadas corresponde a conformação mais estável. Por outro lado, haverá instabilidade para qualquer valor de campo quando o termo elástico for mínimo:

$$\frac{d}{dk} \left[\left(\frac{k_z}{k} \right)^2 + k^2 \lambda_c^2 \right] = 0 \implies k^2 = \pi / \lambda_c d \quad (2.24)$$

Além disso, a configuração de equilíbrio se torna instável se as contribuições elástica de compressão e elétrica se cancelarem, permitindo assim determinar o valor do campo crítico, \vec{E}_c :

$$\frac{1}{8\pi} \epsilon_a E_c^2 = 2B \left(\frac{k_z}{k} \right)^2 = 2B k_2 \lambda_c = 2\pi \frac{B \lambda_c}{d}. \quad (2.25)$$

Vemos aqui que E_c é proporcional à $d^{-1/2}$. Em particular, para uma amostra típica de cristal líquido esmétrico, podemos estimar o valor de E_c reescrevendo a equação 2.25:

$$\varepsilon_a E_c^2 = 8\pi \frac{K}{\lambda_c d}. \quad (2.26)$$

Fazendo uma estimativa de valores, $K = 10^{-6} dyn$, $\lambda_c = 20\text{\AA}$, $d = 1mm$, teríamos que ter um campo da ordem de $E \approx 10^4$ V/cm. Além disso, mesmo acima do limiar do campo, as distorções na amplitude, ϵ , permanecem pequenas. Assim, temos que as ondulações nas camadas se limitam devido a espessura entre as camadas. Por fim, tem-se uma situação em que, teoricamente, é prevista uma transição, mas que é experimentalmente difícil de ser observada [17].

2.6 Efeito Jánossy

Sabemos que a interação de um campo ótico com as moléculas de um nemático provoca uma reorientação molecular resultando em um torque ótico sobre o vetor diretor [17]. No entanto essa resposta orientacional pode ser potencializada com a presença de uma pequena porção de corantes absorventes na amostra, geralmente menos que 1% de massa. Essa descoberta foi feita em 1990, onde observou-se que enquanto a resposta orientacional aumentava por um fator muito grande [74], outros parâmetros físicos (índice de refração, constante elástica, etc.) permaneciam quase inalterados. Este efeito se dá devido a um torque adicional provocado no sistema hóspede-hospedeiro (corante-cristal líquido). Este torque adicional induzido por corante foi inicialmente proposto por Jánossy [75, 76, 77] e, posteriormente, estendido por Marrucci e colaboradores [78, 50, 79, 51].

A origem do torque induzido por corante foi proposta como sendo devido a formação de estados metaestáveis induzidos por absorção. A distribuição orientacional da anisotropia e a dinâmica rotacional das moléculas excitadas do corante levam a um torque não-nulo sobre o vetor diretor do composto nemático. Foi observado que o torque induzido tanto pode ser na mesma direção do torque ótico para alguns tipos de corantes, como na direção contrária. Há ainda alguns em que nenhum efeito do corante pode ser observado [80].

Na seção 1.5, foi falado sobre os corantes e destacou-se a classe dos azocorantes, uma

vez que este é o corante que usamos neste trabalho. Nesta seção, vamos apresentar alguns aspectos importantes sobre a fenomenologia de cristais líquidos dopados com azocorantes, uma vez que isto permitirá entender alguns de nossos resultados. Como veremos, azocorantes nas conformações *cis* e *trans* desempenham um papel significativo no torque óptico de cristais líquidos [52].

2.6.1 Torque Induzido por Corantes

Uma vez que uma luz polarizada passa por um cristal líquido, ela induzirá uma polarização tal que

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_{\perp} \vec{E} + (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) (\hat{n} \cdot \vec{E}) \hat{n} \right] \quad (2.27)$$

em que ε_0 representa a permissividade no vácuo, ε_{\perp} e ε_{\parallel} representam respectivamente as constantes dielétricas nas direções perpendicular e paralela ao vetor diretor, \hat{n} . O torque induzido pelo campo óptico, \vec{E} , é definido como sendo

$$\vec{\Gamma}^{opt} = \langle \vec{P} \times \vec{E} \rangle \quad . \quad (2.28)$$

Se o campo elétrico óptico é dado por

$$\vec{E} = \sqrt{2} E_0 \cos wt \hat{e}, \quad (2.29)$$

teremos que o torque óptico será

$$\vec{\Gamma}^{opt} = \varepsilon_0 E_0^2 (n_e^2 - n_o^2) (\hat{n} \cdot \hat{e}) (\hat{n} \times \hat{e}), \quad (2.30)$$

aqui, $\varepsilon_{\parallel} = n_e^2$ e $\varepsilon_{\perp} = n_o^2$, sendo n_o e n_e os índices de refração ordinário e extraordinário, respectivamente. Observando a equação 2.30, vemos que o torque óptico é proporcional a intensidade da luz e a anisotropia dielétrica. Como muitos cristais líquidos nemáticos uniaxiais possuem uma birrefringência positiva, isso implica que o campo óptico tende a orientar o vetor diretor paralelo a sua direção. Este torque óptico é equilibrado pelo

torque elástico, que é representado na aproximação de uma constante por:

$$\Gamma^{elas} = K\hat{n} \times \nabla^2\hat{n} \quad (2.31)$$

Desta forma, o torque resultante, $\vec{\Gamma}^{total}$, sobre a amostra é dado pela soma do torque óptico mais o torque induzido pelo corante:

$$\vec{\Gamma}^{total} = \vec{\Gamma}^{opt} + \Gamma^{cor}. \quad (2.32)$$

Neste caso, a reorientação do diretor está associada especificamente ao campo crítico da transição de Fréedericksz. Contudo, vários experimentos mostram que a adição de corante reduz o valor do campo óptico necessário para reorientar diretor. Em particular, a presença de corante induz um torque adicional, $\vec{\Gamma}^{cor}$, sobre a ordem orientacional e depende da aplicação do campo óptico [78, 74, 81, 82]. Mais especificamente, o torque induzido pelo corante pode ser escrito de maneira análoga ao torque óptico, como:

$$\vec{\Gamma}^{cor} = \eta\varepsilon_0 E_0^2 (\hat{n} \cdot \hat{e}) (\hat{n} \times \hat{e}) = \eta\vec{\Gamma}^{opt}, \quad (2.33)$$

sendo η uma constante adimensional dependente da concentração e da estrutura molecular do corante, que pode apresentar valores positivos ou negativos a depender do cristal líquido hospedeiro. Desta forma, o sinal de η influencia no alinhamento do sistema: $\eta < 0$ - o sistema tenderá a se alinhar perpendicularmente ao campo aplicado. Combinando as expressões 2.30 e 2.33, temos que o torque induzido por um feixe sobre o diretor pode ser escrito como

$$\vec{\Gamma}^{feixe} = (1 + \eta)\vec{\Gamma}^{opt}. \quad (2.34)$$

O modelo proposto por Jánossy para entender o mecanismo de amplificação da reorientação fotoinduzida pela presença do corante pode ter origem em processos distintos [75, 76, 77]. O primeiro processo considera que a molécula do corante possui forma de bastão e tem excitação seletiva conforme a orientação. Deste modo, o corante é dicróico

com momento de dipolo paralelo ao eixo do bastão. Algumas moléculas de corante são eletronicamente excitadas pelo campo óptico e tem uma probabilidade de transição proporcional a $(\hat{e} \cdot \hat{s})$, com \hat{e} e \hat{s} sendo os vetores unitários ao longo da polarização do campo óptico e ao longo do eixo do bastão da molécula do corante. As Moléculas do corante possuirão uma assimetria em relação ao vetor diretor, e quando excitadas tenderão a quebrar a simetria axial do sistema em torno do diretor. No segundo processo, as forças de interação entre as moléculas do hospedeiro nemático e as moléculas de corante nos estados fundamental e excitado podem ser diferentes. Desta forma, ocorre uma difusão rotacional e um arraste da moléculas do corante, produzindo assim o torque induzido. A grande vantagem da utilização do sistema composto com cristal líquido e corante é o aumento notório na magnitude da resposta nas propriedades ópticas, mas mantendo o mesmo tempo de resposta. Por outro lado, as perdas por absorção aumentam consideravelmente em relação a amostras nemáticas puras. No caso específico dos azocorantes discutidos no capítulo 1, as conformações *trans* e *cis* do corante produzem torques moleculares distintos por conta das diferentes geometrias das moléculas nestes dois estados. De fato, a configuração de equilíbrio para ordem orientacional nemática em torno das moléculas de azocorantes é distinta para as conformações *trans* e *cis*, de forma que o torque destas duas conformações possuem sinais opostos [53]

Neste capítulo foi apresentada uma breve revisão sobre as propriedades elásticas e ópticas de cristais líquidos nas fases nemática e esméctica. Em particular, foram apresentados conceitos que permitirão compreender os resultados obtidos para as propriedades ópticas de cristais líquidos esmetogênicos dopados com azocorantes. No próximo capítulo, será feita uma breve revisão sobre a técnica de varredura Z resolvida no tempo e sua aplicação no estudo de sistemas líquido-cristalinos. Como veremos, essa técnica é capaz de identificar pequenas mudanças na estrutura interna da amostra em estudo, permitindo assim identificar como diferentes ordens líquido-cristalinas se comportam na presença de azocorantes.

3. Técnica de Varredura Z na Caracterização de Sistemas Líquido-Cristalinos

Nos capítulos anteriores foram apresentados os conceitos básicos da fenomenologia dos cristais líquidos e de corantes com ênfase na análise dos efeitos associados à aplicação de um campo elétrico externo. Como vimos, a orientação do eixo óptico de cristais líquidos uniaxiais pode ser modificada pela ação de um torque óptico, que por sua vez é amplificado pela adição de corantes na amostra líquido-cristalina. Como resultado, amostras líquido-cristalinas dopadas apresentam respostas ópticas não lineares muito acima do que é observado na maioria dos materiais orgânicos e inorgânicos [55]. Este capítulo é dedicado a apresentação da técnica de varredura-Z e suas aplicações na caracterização das propriedades ópticas de sistemas líquido-cristalinos.

3.1 Técnica de Varredura Z

A técnica de varredura Z foi introduzida por Sheik-Bahae e colaboradores [83] em 1989, onde foi apresentada uma forma precisa de medir o índice de refração não linear. Uma característica importante é que esta técnica possui um aparato simples o que a diferencia de métodos como a interferometria não linear [84], mistura degenerada de quatro ondas [85] e mistura quase degenerada de duas ondas [86], que exigem um aparato experimental muito complexo. Além disso, a técnica de varredura Z se distingue da medida de rotação elipsoidal [87] e de distorção de feixe [88] por sua alta sensibilidade, sem que haja a necessidade de uma análise detalhada da propagação do feixe no meio.

A técnica de varredura Z baseia-se no princípio de distorção espacial do feixe, sendo possível 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. A Figura 3.1 apresenta um esquema do arranjo experimental típico da técnica de varredura Z. Utiliza-se um feixe Gaussiano para medir a transmitância de um meio não linear como função da posição da amostra. Mais especificamente, o feixe incidente é focalizado e a posição da amostra é variada em torno da posição focal, ao longo da direção de propagação, definida como eixo z . Em um ponto distante da posição focal ($z = 0$), denominado de campo distante, a intensidade do feixe transmitido pela amostra $I(z)$, através de uma abertura finita S , é medida como função da posição z da amostra. Para a eliminação dos efeitos lineares, $I(z)$ é normalizada pela intensidade do feixe, $I(z \rightarrow \infty)$, medida quando a amostra encontra-se longe do ponto focal [83, 89]:

$$T(z) = \frac{I(z)}{I(z_\infty)}, \quad (3.1)$$

e o resultado apresentado é uma curva de transmitância normalizada em função da posição, z , da amostra.

O efeito causado nesse experimento é o de focalização ou de desfocalização do feixe incidente, dependendo do sinal do índice de refração não linear do material. Caso a amostra apresente um índice de refração não linear positivo, $n_2 > 0$, teremos um efeito de autofocalização que resultará na diminuição da intensidade sobre o detector quando a amostra estiver antes do foco, como exemplificado na Figura 3.2(a). Ao mover a amostra ao longo do eixo z , detecta-se então uma variação na intensidade do feixe transmitido no detector. De fato, se a amostra estiver após o foco da lente, a intensidade do feixe no detector irá aumentar, como representado na Figura 3.2(b). Será observado o comportamento inverso se o índice de refração não linear for negativo, $n_2 < 0$. No caso em que a amostra está distante do foco, a intensidade do feixe é baixa e a refração não linear é desprezível, fornecendo uma transmitância $T(z) = 1$. Quando a amostra está situada sobre a posição focal

($z = 0$), esta se comporta como uma lente fina sobre o foco, resultando numa mudança mínima no padrão que pode ser observado no campo distante.[83].

Figura 3.1: Arranjo experimental da técnica de varredura Z.

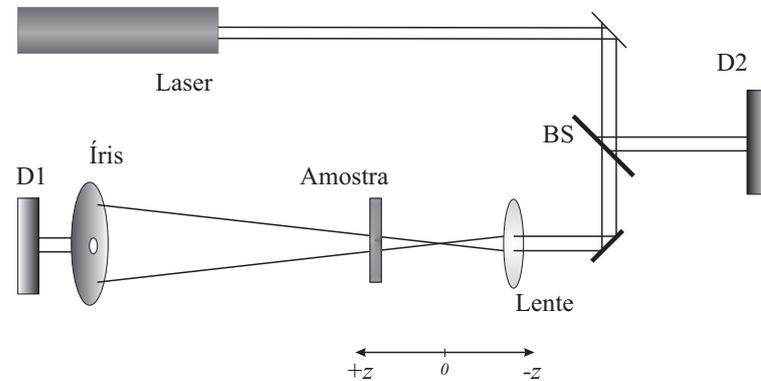
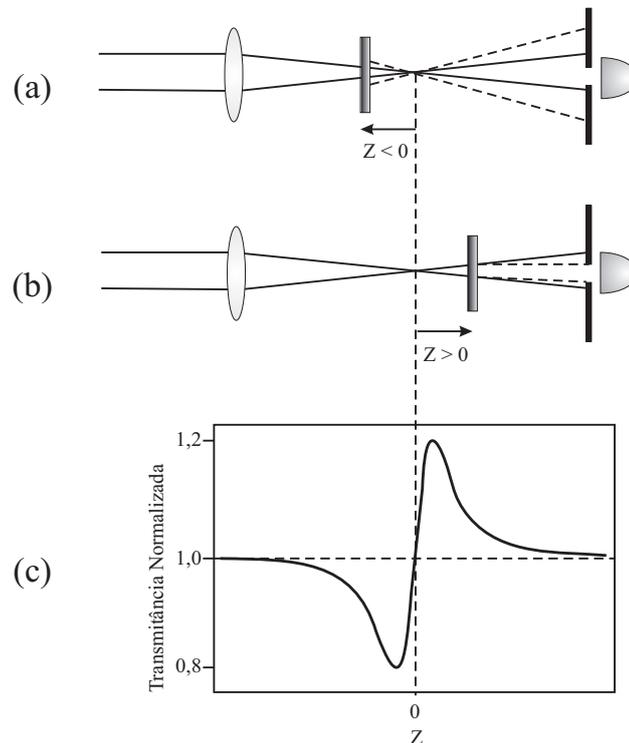


Figura 3.2: Fenomenologia da técnica de varredura Z para o caso de $n_2 > 0$. A intensidade medida no detetor depende da posição da amostra: (a) a intensidade passa por um valor mínimo (vale) quando a amostra se aproxima do foco da lente e (b) por um máximo (pico) quando amostra se afasta do foco da lente. (c) Transmitância normalizada como função da posição, z , da amostra.



A partir da transmitância normalizada obtida é possível rapidamente identificar o sinal da não linearidade da amostra. Um mínimo de transmitância (vale) pré-focal seguido por um máximo de transmitância (pico) depois do foco, como mostra a Figura 3.2, caracteriza

uma não linearidade refrativa positiva ($n_2 > 0$). Por outro lado, uma não linearidade negativa, $n_2 < 0$, é caracterizada por um pico pré-focal na intensidade medida, seguido por um vale quando a amostra se encontra depois do foco.

Como vimos na Figura 3.1, o detector de campo distante, D_1 , medirá as variações na intensidade do feixe incidente decorrente de efeitos lineares e não lineares que ocorrem na amostra, assim como as eventuais flutuações do laser. Os efeitos lineares são eliminados a partir da normalização realizada na Equação 3.1, enquanto as flutuações do laser são excluídas usando um detector de referência D_2 e tomando a razão entre as intensidade medidas nos dois detectores (D_1/D_2). Caso queiramos medir também efeitos absorptivos, devemos abrir completamente a íris, ($S = 1$), permitindo a técnica de varredura Z ser sensível também à absorção não linear[83].

A determinação do índice de refração não linear é realizada a partir do ajuste da transmitância como função da posição da amostra, usando a expressão [83, 89]:

$$T(x) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)} \quad . \quad (3.2)$$

onde $x = z/z_0$ e $\Delta\Phi_0$ é a variação de fase do feixe Gaussiano incidente por conta da refração não linear na amostra. O parâmetro z_0 é o comprimento de Rayleigh do feixe e é dado por $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda do feixe e w_0 é a cintura do feixe, que corresponde ao raio do feixe em seu ponto mais estreito. A partir do valor obtido para a distorção de fase do feixe, é possível determinar o índice de refração não linear da amostra:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi n_2 L_{ef} I_0}{\lambda} \quad , \quad (3.3)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e L_{ef} é o comprimento efetivo da amostra, definido como

$$L_{ef} = \frac{(1 - e^{-\alpha L})}{\alpha} \quad . \quad (3.4)$$

Aqui L é a espessura da amostra e α é o coeficiente de absorção linear.

O conjunto de equações apresentadas nesta seção permite que o índice de refração não linear seja obtido de forma simples a partir das medidas de transmitância de um feixe Gaussiano. Contudo, é importante salientar que há todo um formalismo envolvido na dedução destas equações, mas que foge ao escopo deste trabalho.

3.2 Z-Scan Resolvido no Tempo

Ao longo dos anos, a técnica de varredura Z, proposta inicialmente para meios transparentes e de absorção de dois fótons, vem ganhando várias extensões que a torna mais aplicável à várias situações físicas. Um bom exemplo disso, é a técnica de varredura Z de duas cores que permite determinar o coeficiente de absorção não degenerado de dois fótons e o índice de refração não linear não degenerado [90, 91]. Há ainda outras extensões propostas a fim de aumentar a sensibilidade da técnica de varredura Z [92, 93]. Oliveira e colaboradores[94] propuseram uma extensão para a técnica de varredura Z capaz de determinar o índice de refração não linear na região de absorção com um único feixe podendo, ainda, eliminar efeitos lineares parasíticos. Esta extensão usa a detecção temporal do sinal com uma sensibilidade maior do que a técnica convencional de varredura Z. Essa técnica ficou conhecida como *Técnica de Varredura Z resolvida no Tempo*.

Quando o tempo de resposta da amostra for lento, é possível acompanhar a evolução temporal do sinal modulando o feixe laser. Nesse caso é utilizado um modulador mecânico, denominado de *chopper*, que permite gerar pulsos retangulares em intervalos de tempo regulares. Com a utilização de um *chopper* para modular o sinal e de um computador que monitore a evolução temporal da transmitância, pode-se eliminar os efeitos lineares dada a sequência:

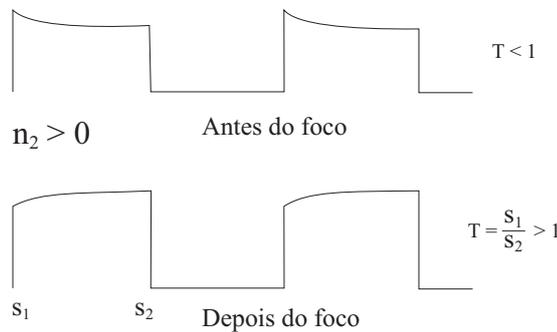
- Uma vez que o *chopper* é aberto, permitindo a passagem do feixe, a transmitância observada é puramente linear em $t = 0$.
- Num tempo $t = \tau > T_1$, onde T_1 é o tempo característico da manifestação do

efeito, é possível observar que o efeito não linear já se manifestou por completo e a transmitância agora apresenta tanto a contribuição linear quanto a não linear.

- O sistema de aquisição mede a intensidade em $t = 0$ e $t = \tau$ e calcula a razão entre esses valores, fornecendo a transmitância em cada ponto e eliminando as contribuições lineares.

Nessa extensão da técnica de varredura Z é possível medir distorções não lineares da frente de onda da ordem de $\frac{\lambda}{10^4}$. A Figura 3.3 apresenta a transmitância num experimento de Z-Scan resolvido no tempo. Para o caso da Figura 3.3, S_2 é a intensidade medida em um instante de tempo próximo ao momento em que a passagem do feixe é bloqueada pelo *chopper* e S_1 é a intensidade logo após a abertura do chopper. A transmitância é dada pela razão $T = S_2/S_1$.

Figura 3.3: Evolução temporal da transmitância assistida por um osciloscópio para uma não linearidade positiva.



A medida de varredura Z pode ser interpretada dentro do contexto de uma formação de uma lente térmica caso a resposta óptica não linear do sistema ocorra em um intervalo de tempo de alguns milissegundos. Na próxima seção serão abordados os modelos usados na interpretação e no cálculo das propriedades não lineares de um sistema físico.

3.3 Modelo de Lente Térmica

As primeiras observações do efeito de lente térmica datam de 1965, a partir de experimentos realizados por Gordon e colaboradores[95], ao introduzir amostras dentro da

cavidade de um laser de He:Ne. Foi observado que a região iluminada sofria um aquecimento local alterando o diâmetro do feixe incidente. A depender do material, notou-se que era possível observar que o feixe poderia convergir ou divergir, caracterizando assim um efeito de lente na amostra. Com os resultados obtidos foi possível concluir que o efeito resultava da formação de uma lente a partir do aquecimento local da amostra que ficou chamado de *Efeito de Lente Térmica*. Mais tarde outros experimentos de lente térmica foram realizados por Hu e Whinnery fora da cavidade laser demonstrando que dessa forma os resultados poderiam ser reproduzidos e realizados de forma mais simples[96]. Ambos os modelos, de Gordon[95] e Hu[96], se baseiam numa aproximação em que a lente gerada possui um perfil de índice de refração parabólico de tal modo que poderia ser tratada como uma lente fina sem aberrações, ficando conhecidos como *modelo parabólico*. Atualmente, os modelos utilizados são baseados na integral de difração de Kirchhoff, usada para calcular o perfil do laser no campo distante considerando que a frente de onda não possui um caráter parabólico induzido pelo efeito de lente térmica. Este modelo foi apresentado por Sheldon e colaboradores no início da década de 80, ficando conhecido como *modelo aberrante*[97].

A lente térmica é formada durante um transiente da ordem de milissegundos, tempo necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado. A propagação de um feixe através de um meio dielétrico é capaz de provocar variações no índice de refração causadas pela autofocalização ou autodefocalização[98]. Essa variação no índice de refração, na maioria dos líquidos, se dá devido à diminuição de suas densidades na região onde são iluminados[99, 100]. Assim, o modelo de lente térmica é utilizado quando há não linearidades de origem térmica. Com ele é possível obter informações sobre o coeficiente termo-óptico, dn/dT , e a condutividade térmica, κ , da amostra.

3.3.1 Modelo Teórico da Lente Térmica

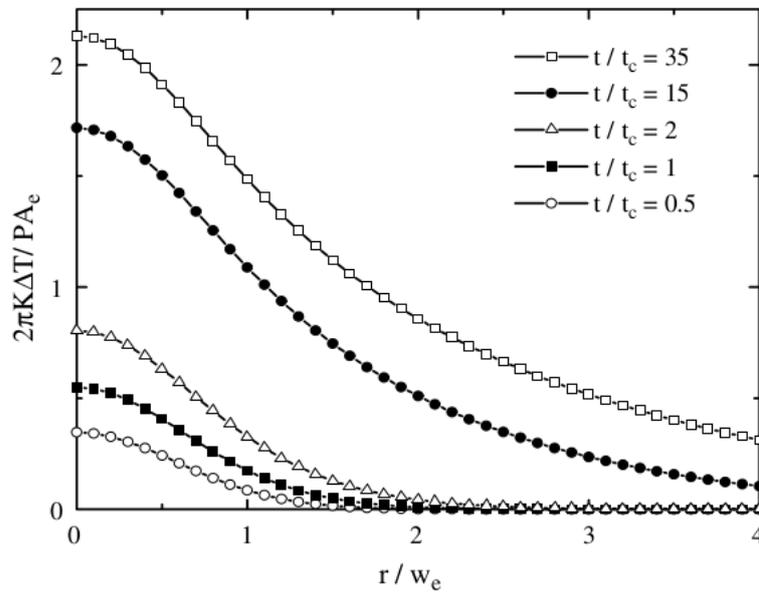
Como foi exposto na seção anterior, o efeito de lente térmica é decorrente do aquecimento local da amostra por conta da absorção de um feixe laser com perfil Gaussiano.

Nesse sentido, é possível estabelecer um perfil transversal da temperatura, $\Delta T(r, t)$. Na Figura 3.4 é mostrado o perfil de temperatura obtido a partir de uma fonte Gaussiana. O calor se difunde de forma radial fazendo com que no centro do feixe a variação da temperatura, $\Delta T(r, t)$, seja maior do que na borda. Com isso é possível observar que a temperatura aumenta gradativamente com o tempo, até atingir o estado estacionário em $t \gg t_c$ [101]. Na Figura 3.4, $\Delta T(r, t)$ é medida em unidades de $PA_e/2\pi\kappa$, onde κ é a condutividade térmica, P é a potência de excitação, A_e é o coeficiente de absorção, w_e é o raio do feixe na amostra e t_c é o tempo característico da formação da lente térmica dado por:

$$t_c = w_e^2/4D \quad (3.5)$$

onde D é a difusividade térmica[102].

Figura 3.4: Evolução temporal do perfil da temperatura, $\Delta T(r, t)$, induzido pelo laser, como função do raio do feixe, r , para várias frações t/t_c [101, 102].



Atualmente, há diferentes modelos que podem ser usados para descrever o processo de formação da lente térmica em uma amostra e que consideram as mais diversas condições experimentais, tais como espessura da amostra e distorções no perfil do feixe [96], entre outras. Contudo, há modelos bem estabelecidos que são amplamente usados na descrição

do fenômeno de lente térmica. Winnery e colaboradores introduziram uma aproximação parabólica para a distribuição de temperatura, permitindo a obtenção dos parâmetros termo-ópticos do sistema a partir de expressões simples [95, 96]. Usando certas aproximações com limites de validade específicos, o modelo de lente parabólica apresenta erros de pequena porcentagem em relação à resposta observada [96]. No entanto, foi demonstrado que a inclusão da natureza aberrante das lentes térmicas na amostra permite uma melhor descrição do fenômeno, produzindo melhores resultados [97, 103].

A partir da equação de difusão de calor [104, 100, 105] é possível obter uma expressão para a variação da intensidade no centro do feixe medida na região de campo distante. Em particular, é possível obter expressões para a dependência da intensidade do feixe como função da posição z da amostra e do tempo transiente t , dadas por

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = -1 + \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{1 + \gamma^2}{9 + \gamma^2} \right) \right]^2 \right\}^{-1} \quad (3.6)$$

e

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2 + (9 + \gamma^2) t_c / 2t} \right] \right\}. \quad (3.7)$$

onde $\gamma = \frac{z}{z_c}$, com z_c sendo a distância confocal do feixe. O parâmetro θ na equação representa a diferença de fase no feixe que é induzida pela lente térmica entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}w_e$, sendo escrito como [101, 106]:

$$\theta = -2.303 \frac{P_{abs}}{k\lambda} \alpha \frac{dn}{dT}, \quad (3.8)$$

em que λ é o comprimento de onda do feixe incidente, $k = \rho \cdot c \cdot D$ é a condutividade térmica, com ρ sendo a densidade da amostra, C_p é o calor específico à pressão constante, dn/dT é o coeficiente termo-óptico e P_{abs} é a potência de excitação absorvida, que pode ser determinada por

$$P_{abs} = P_{in} [1 - \exp(-\alpha L)], \quad (3.9)$$

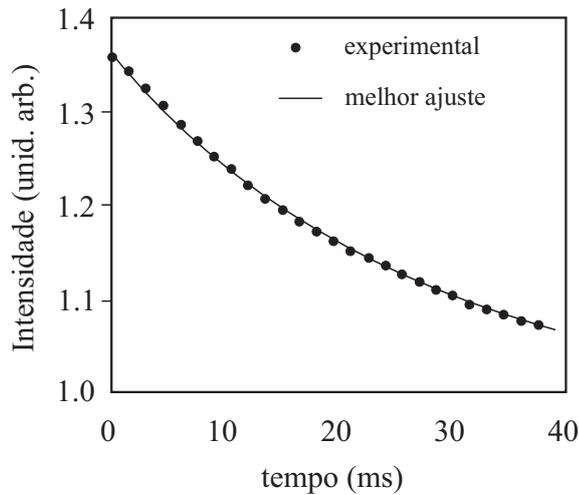
sendo P_{in} a potência de entrada do feixe de excitação, α é o coeficiente de absorção para o comprimento de onda de excitação, L é a espessura da amostra.

Para a dedução das expressões 3.6 e 3.7 foi levado em consideração que a variação de fase induzida, $2\pi\phi/\lambda$, é pequena; isto não implica explicitamente numa limitação do valor de θ que é proporcional a variação de fase apenas no estado estacionário[103]. A posição da amostra para um máximo na resposta é previsto como sendo em $\sqrt{3}Z_c$ e a variação total da intensidade no centro do feixe é dada por[97]:

$$\frac{\Delta I}{I} = -1 + \left[1 - \theta \tan^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right]^{-1} \quad (3.10)$$

3.4 A Técnica de Lente Térmica Aplicada aos Cristais Líquidos

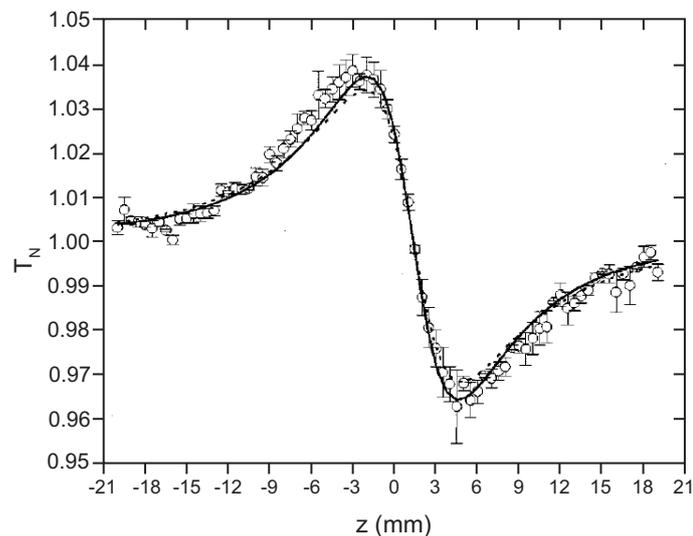
Figura 3.5: Experimento de lente térmica para uma amostra de cristal líquido liotrópico formado por laurato de potássio, decanol e água. A amostra apresenta um alinhamento planar [107].



As lentes térmicas induzidas por ação de um feixe causam distorção na frende de onda do feixe laser podendo afetar a performance e a estabilidade dos sistemas ópticos tal como

a potência do laser[108]. Nos cristais líquidos, as primeiras aplicações da técnica de lente térmica foram apresentadas na década de 70[109, 110], e desde então vários outros estudos têm sido realizados [111, 112, 113, 114, 115, 116, 107]. Dentre os estudos realizados é possível destacar a aplicação de espectroscopia de lente térmica aplicada para investigar propriedades termo-ópticas de fluidos complexos como função da temperatura[114]. Estudos realizados com cristais líquidos liotrópicos ternários, formados por laurato de potássio, decanol e água, apontam que a razão entre as difusividades térmicas paralela e perpendicular ao vetor diretor mostra-se menor do que as apresentadas por um cristal líquido termotrópico[107]. Na Figura 3.5 é mostrado o sinal para este experimento com o vetor diretor alinhado paralelamente as paredes laterais do porta amostra (alinhamento planar). Os resultados mostram que a razão entre a difusividade térmica paralela e perpendicular é $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} = 1,20$, sendo uma razão menor do que as medidas para cristais líquidos termotrópicos como 6CB, 8CB e MBBA[107].

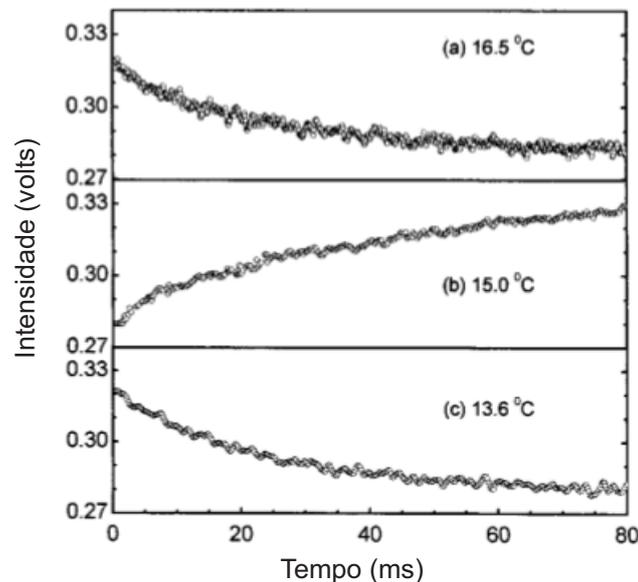
Figura 3.6: Comparação entre os ajustes da medida de varredura Z resolvida no tempo em cristais líquidos liotrópicos, usando os modelos de Sheik-Bahae (linha sólida) e de lente térmica (linha pontilhada) [116].



Em estudos utilizando-se a técnica de varredura Z resolvida no tempo, também com cristais líquidos liotrópicos, foi possível fazer uma comparação entre os ajustes obtidos com o formalismo proposto por Sheik-Bahae[83, 89] e o modelo de lente térmica[116]. A Figura 3.6 apresenta a resposta óptica não linear de um cristal líquido liotrópico e os

ajustes obtidos com o formalismo de Sheik-Bahae[83, 89] e o modelo de lente térmica[116]. Como pode-se notar, os ajustes obtidos apresentam características similares. De fato, as separações pico-vale esperadas para os dois modelos são muito próximas, sendo de $\Delta z_{pv} = 1,7z_0$ para o formalismo de Sheik-Bahae e $\Delta z_{pv} = 2z_0$ para o modelo de lente térmica. Observa-se ainda uma significativa discrepância dada pela diferença pico-vale ΔT_{p-v} . Vale lembrar que ΔT_{p-v} corresponde a uma variação de fase de $|\Delta\Phi| = \frac{\Delta T_{p-v}}{0,406}$ no formalismo de Sheik-Bahae, enquanto que no modelo de lente térmica temos uma variação de fase não linear de $|\theta| \sim \frac{\Delta T_{p-v}}{2}$. Estes fatores podem ser explicados uma vez que os perfis dos índices de refração são diferentes nos dois casos[116]. No estudo realizado por Cuppo e colaboradores[116], verificou-se que o modelo de lente térmica permite uma melhor descrição das características de não linearidades não locais em cristais líquidos liotrópicos, tais como a dependência temporal da transmitância e a dependência do índice de refração não linear com a cintura do feixe. Isto permite obter informações sobre a difusividade térmica e o coeficiente termo-óptico da amostra.

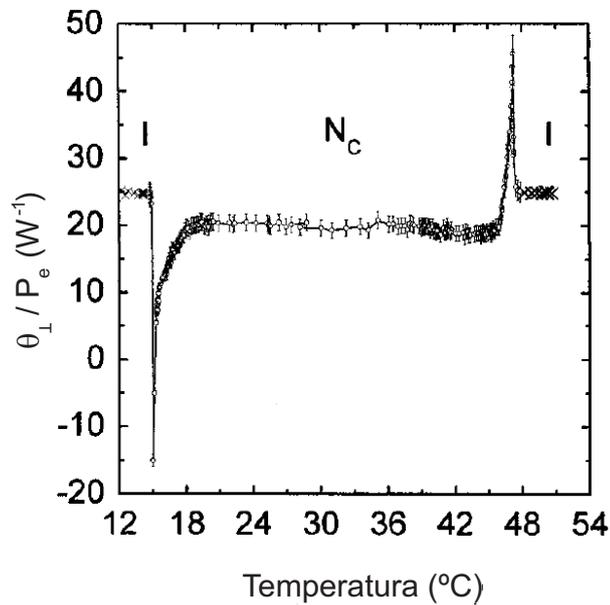
Figura 3.7: Experimento de lente térmica e seu melhor ajuste teórico: (a) fase isotrópica reentrante; (b) proximidades da transição isotrópica-nemática-calamítica; (c) fase nemática[115].



A dependência do índice de refração com a temperatura também foi estudada em cristais líquidos[117, 115]. Observou-se que a resposta não linear induzida por um laser em um sistema líquido cristalino liotrópico varia nas proximidades de uma transição de

fase. Em particular, foi detectada a ocorrência de mudança de sinal do coeficiente de temperatura do índice de refração ordinário, dn_{\perp}/dT [115]. Este efeito foi atribuído ao comportamento da polarizabilidade eletrônica na presença da radiação e na modificação no formato da micela próximo da transição isotrópica-nemática. A Figura 3.7 mostra a curva típica para um experimento de lente térmica para três diferentes temperaturas. É possível observar uma inversão da lente térmica em $15,0^{\circ}\text{C}$.

Figura 3.8: Dependência térmica do fator de fase θ_{\perp}/P_e . Os pontos representados por um x correspondem aos valores obtidos na fase isotrópica.[115].



Os resultados obtidos mostram que o fator de fase θ_{\perp} varia de acordo com o diagrama de fase da amostra, como mostra a Figura 3.8 [115]. Como é possível perceber, θ_{\perp} muda de sinal nas proximidades da transição de fase, com discontinuidades típicas daquelas observadas nas funções respostas de sistemas descritos pela teoria de campo médio. De fato, a transição de fase nemática-isotrópica é bem descrita pela teoria de campo médio, uma vez que as flutuações são de longo alcance na fase nemática, independente da temperatura da amostra. Neste caso, θ_{\perp} apresenta uma descontinuidade em $15,0^{\circ}\text{C}$ ($\theta_{\perp} < 0$) e em $47,2^{\circ}\text{C}$ ($\theta_{\perp} > 0$). A descontinuidade de θ_{\perp} ocorre nas proximidades da temperatura de transição de fase $I_{re} \rightarrow N_c$.

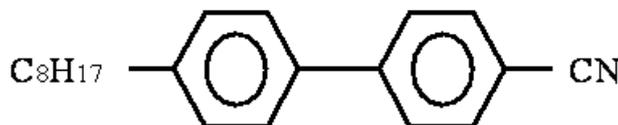
4. Procedimento Experimental

Nos capítulos precedentes, falou-se sobre os sistemas líquido cristalinos, corantes, algumas propriedades ópticas desses compostos, bem como da técnica de Varredura Z e suas extensões, necessários para a compreensão deste trabalho. Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados durante a execução do trabalho.

4.1 Amostras

O cristal líquido utilizado foi o 8CB (*4' - n - octil - 4 - biphenil - carbonitrila*), cuja estrutura é mostrada na Figura 4.1. Este composto apresenta uma aparência fluida viscosa de coloração branca, com densidade $0,99g/cm^3$, com massa molecular de $291,43g/mol$. O composto foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich e usado sem qualquer purificação adicional.

Figura 4.1: Estrutura química do cristal líquido 8CB.



O cristal líquido 8CB é classificado como sendo um composto termotrópico calamítico, permitindo que suas mesofases possam ser observadas a partir de variações da temperatura[17]. O cristal líquido 8CB apresenta as fases isotrópica (I), nemática (N), esmética-A (SmA) e cristalina (K), observadas na seguinte sequência: $K \rightarrow 22\text{ }^{\circ}C$ $SmA \rightarrow 33,5\text{ }^{\circ}C$ $N \rightarrow 40,5\text{ }^{\circ}C$ I.[118, 119].

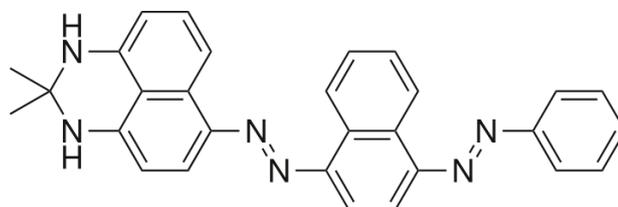
Tabela 4.1: Valores dos índices de refração e absorção para o cristal líquido termotrópico 8CB a $532nm$ com pulso de $7ns$ para as fases nemática e isotrópica (iso)[120].

Cristal Líquido	$n_{2\parallel}$ (cm ² /W)	β_{\parallel} (cm ² /W)	$n_{2\perp}$ (cm ² /W)	β_{\parallel} (cm ² /W)	$n_{2\ iso}$ (cm ² /W)	β_{iso} (cm ² /W)
5CB	54	265	8.3	36	-24	114
8CB	-26	246	3.7	20	-	-
E7	-38	284	3.3	40	-	-
CB15	-	-	-	-	7.4	38

A Tabela 4.1 apresenta os valores do índice de refração e absorção, n_2 e β , obtidos a partir do estudo da resposta óptica numa escala de tempo de nanosegundos para o composto 8CB[120].

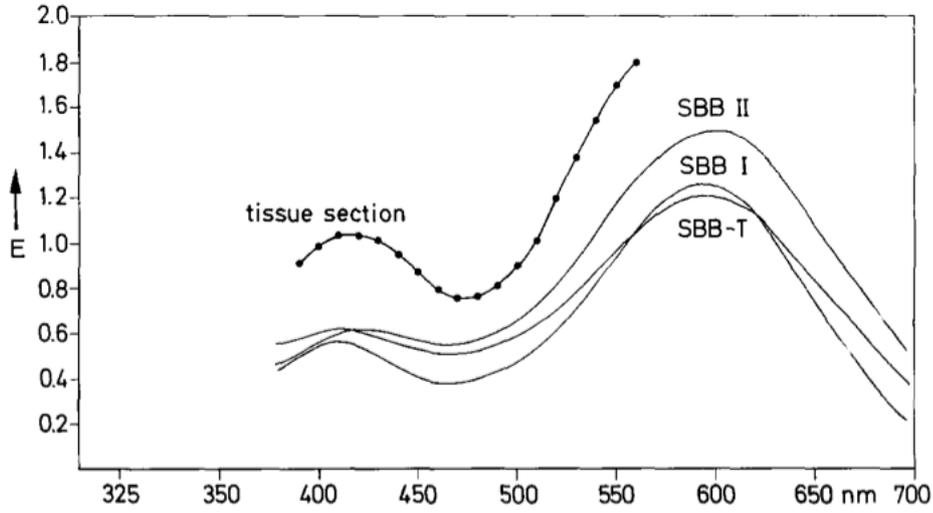
Com o objetivo de estudar a resposta óptica não linear de cristais líquidos dopados nas proximidades da transição nemática - esmética, foi usado o azocorante Sudan Black B ((2,2-dimethyl-1,3-dihydropirimidin-6-yl)-(4-phenylazo-1-naphthyl)diazene), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 4.2. O Sudan Black B é composto por dois principais componentes, SSB-I e SSB-II, representando frações de 20% e 60%, respectivamente[121]. A Figura 4.3 apresenta o espectro de absorção desses dois maiores representantes do Sudan Black B, bem como do Sudan Black B comercial, SBB-T (Sudan Black B Total); para tanto foram dissolvidos respectivamente 2,4mg, 2,5mg e 2,9mg de corante em 100ml de álcool etílico 70%[121]. O Sudan Black B possui um coeficiente de amplificação do torque óptico de $|\eta| = 720$ [122], que é um valor típico para corantes que apresentam o grupo azo em sua estrutura química.

Figura 4.2: Estrutura molecular do azocorante Sudan Black B.



O corante usado nos procedimentos desse trabalho é fabricado pela Sigma-Aldrich, apresentando uma coloração azul escura, possui massa molecular de $446,54mg/mol$ e ponto de fusão entre $120 - 124^{\circ}C$.

Figura 4.3: Espectro de absorção das frações SBB-I e SBB-II comparados com o espectro do SBB[121].



4.1.1 Preparação da Amostra

Nossa amostra consiste basicamente de uma mistura formada pelo cristal líquido 8CB (fabricante: Sigma-Aldrich) e o corante Sudan Black B (fabricante: Sigma-Aldrich). A amostra fica contida num célula de vidro silanizada (fabricante: bioslide) no nosso laboratório, de modo que fosse garantido um alinhamento homeotrópico na amostra.

Para a preparação da mistura 8CB + Sudan Black B, realizamos os seguintes procedimentos:

- Determinar a proporção de corante que será usada para dopar o cristal líquido;
- Calcular a massa de corante necessária e o volume de cristal líquido necessário para cada concentração desejada usando a relação

$$C = \frac{m_c}{V_{cl} \cdot \rho + m_c}, \quad (4.1)$$

onde C é a concentração da mistura, m_c é a massa de corante utilizado na mistura, ρ é a densidade do cristal líquido e V_{cl} é o volume do cristal líquido utilizado;

- Colocar o conjunto volume de cristal líquido e massa de corante em um microtubo tipo *ependorf*;

- Fechar o eppendorf e colocá-lo completamente fechado em banho ultrassônico por um tempo de 30 minutos ou até que a mistura se mostre homogênea.

Para o experimento realizado neste trabalho, foram selecionadas 4 tipos de concentração de corante tomando como referência as massas dos compostos utilizados. As concentrações de corante da mistura foram de 0% SBB (cristal líquido puro), 0,1% SBB, 0,2% SBB e 0,4% SBB.

Para o estudo dos efeitos de campo elétrico, foram feitos porta-amostras a partir de lâminas de vidro com deposição de ITO (*tin-doped indium oxide*, óxido de índio dopado com estanho), de grande utilidade por sua condutividade e transparência óptica, bem como da facilidade para a deposição de surfactantes em sua superfície [123].

Durante o preparo da amostra, todos os cuidados foram tomados para evitar a contaminação com agentes indesejados. No processo de pesagem do corante foi utilizada uma balança de precisão Shimadzu, modelo AUW220D. Já no processo de sonicação foi usado um banho ultrassônico Quimis, modelo Cleaner UltraSonic.

Alinhamento Homeotrópico e Montagem da Célula

O procedimento para obtenção de um porta-amostra com alinhamento homeotrópico é feito a partir da deposição de um surfactante em lâminas de vidro previamente limpas. Assim, o procedimento de preparo dos porta-amostra possui duas etapas: (1) limpeza do vidro e deposição de surfactante; (2) montagem do porta-amostra.

Etapa 1 - Os materiais necessários para a limpeza das células e deposição do surfactante são os seguintes:

- Lâminas de vidro (com e sem deposição de ITO);
- Água destilada;
- Álcool isopropílico;
- Ácido sulfúrico;

- Peróxido de hidrogênio;
- Octadeciltriclorosilano (surfactante);
- toluol;
- nitrogênio;
- vidrarias auxiliares (béqueres, pipetas, tubo de ensaio, placa de petri, etc...).

Além desses itens também são necessários banho ultrassônico e uma estufa de secagem (o laboratório dispõe de uma estufa da empresa Quimis). Inicialmente deve-se preparar duas soluções: Uma solução de octadeciltriclorosilano em toluol e outra chamada de *solução piranha*. Para a primeira solução, deve-se dissolver 0,39 g de octadeciltriclorosilano em 100ml de toluol (ou proporção equivalente). Para a segunda solução, deve-se misturar 10ml de água destilada, 15ml de peróxido de hidrogênio e 25ml de ácido sulfúrico. É de extrema importância que o ácido sulfúrico seja colocado após a água e nunca o inverso, pois estamos tratando de uma reação exotérmica e pode causar queimaduras.

De posse dessas duas soluções, agora deve-se mergulhar as lâminas de vidro em um béquer contendo 40ml de álcool isopropílico e deixar em banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida enxaguar cada lâmina individualmente com água destilada e secá-las utilizando o jato de nitrogênio. Neste caso, foi usado nitrogênio comprimido adquirido na empresa White Martins Praxair Inc. Após essa etapa, as lâminas secas são mergulhadas na solução piranha por 4 segundos e enxaguadas com água destilada. A seguir, as lâminas são mergulhadas na solução de octadeciltriclorosilano por 15 segundos e enxaguadas novamente com água destilada. Feito isso, as lâminas secas em nitrogênio são colocadas em uma placa de Petri e levadas para aquecimento na estufa por um tempo de 2 horas, a uma temperatura de 120°C.

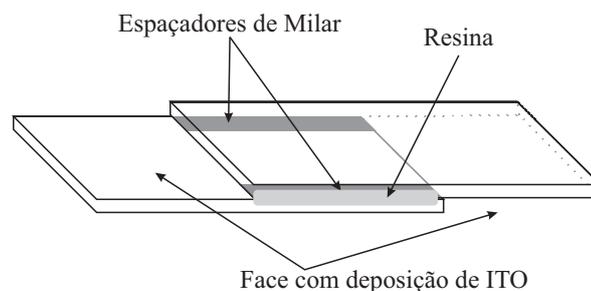
Etapa 2 - Para a montagem da célula são necessários os seguintes materiais:

- Resina fotopolimerizável;
- Espaçadores Mylar[®] (filme PET - poliéster)

- Lâminas de vidro com deposição de surfactante (etapa 1);
- Mini-morsa;
- Fotopolimerizador.

De posse desses materiais, cortar duas tiras finas do espaçador Mylar[®] e colocar entre duas lâminas conforme a Figura 4.4. A morsa deve ser usada para estabilizar a configuração mostrada na Figura 4.4, bem como para apertar o arranjo, deixando-o com espaçamento mais próximo possível da espessura do Mylar[®] e evitando a formação de bolhas de ar. No caso de uso de lâminas de ITO, é importante verificar com um multímetro qual é a face condutora da lâmina, para que estas estejam voltadas uma para a outra no porta-amostra. A seguir aplica-se uma camada de resina fotopolimerizável (resina Natural Flow da empresa DFL) nas laterais da célula para fixá-las permanentemente. Foi usado um fotopolimerizador Biolux Standard da empresa Bio-art para secar a resina. A espessura das amostras foi de 80 μm , determinada usando um micrômetro digital.

Figura 4.4: Esquema de montagem de célula com alinhamento homeotrópico. Espaçadores são colocados entre as lâminas vidro e a resina fotopolimerizável é depositada lateralmente unindo o conjunto.



Uma vez que os porta-amostras estejam prontos, o seu preenchimento é via capilaridade. Em caso de amostras de alta viscosidade, estas são aquecidas até que a célula seja preenchida sem maiores dificuldades. Por fim, foi feita a selagem do porta amostras. Para garantir que o composto adquira o alinhamento homeotrópico desejado, faz-se necessário aquecer a amostra até uma temperatura em que o composto esteja na fase isotrópica e então deixar o sistema resfriar lentamente até a temperatura ambiente. Neste caso, as amostras utilizadas nesse trabalho foram aquecidas até uma temperatura entre 50°C e

60°C. Além disso, as amostras são observadas entre dois polarizadores cruzados num microscópio óptico para certificar de que o alinhamento desejado foi obtido.

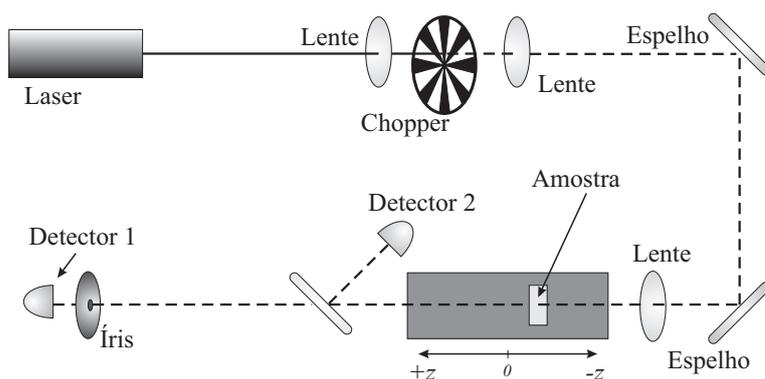
4.2 Espectro de Absorção

Para a determinação do espectro de absorção das amostras usadas nesse trabalho, foi utilizado um Espectrômetro Lambda 1050 da empresa Perkin Elmer. O equipamento apresenta duas grades de difração que permitem realizar as medidas em uma faixa de comprimento de onda entre 175nm e 3300nm. A aquisição de dados foi feita pelo softwares UV Winlab. Foram realizadas medidas de absorção de 4 amostras referentes as diferentes concentrações de corante já especificadas (0%, 0,1%, 0,2% e 0,4%), em temperatura ambiente ($T \approx 24$ °C).

4.3 Procedimento Experimental

O arranjo experimental da Varredura Z foi montado no Laboratório do Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros (GLAP) e é esquematizado na Figura 4.5.

Figura 4.5: Diagrama do arranjo experimental da técnica de Varredura Z para as medidas de não linearidades ópticas.



A amostra foi excitada por um laser Nd:YVO4 Verdi-V6, da empresa Coherent, com comprimento de onda 532nm e linearmente polarizado na vertical. Por conta das diversas divisões do feixe no laboratório, foi usado um polarizador Newport, modelo 10LP-VIS-B, para garantir a polarização vertical. Para a modulação e redução do diâmetro do feixe, foi

montado um telescópio com duas lentes com focos diferentes ($f_1 = 10$ 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* fixada em 17 Hz. Desta forma, o tempo de excitação durante um pulso foi da ordem de 30 ms.

Para a focalização do feixe sobre a amostra, foi usada uma lente convergente de foco $f = 15$ cm. A posição z da amostra a partir da lente foi controlada por um motor de passo ESP301, da empresa Newport. Após a amostra, foi usado um divisor de feixe com intuito de refletir parte do sinal para um detector de referência e transmitir a outra parte do sinal para um segundo detector situado em campo distante ($z \approx 150$ cm), cuja a área de excitação é controlada por uma íris, com diâmetro mínimo de 1 mm . Os detectores são da empresa ThorLabs, modelo PDA36A. Filtros de densidade nêutra foram usados nos detectores para evitar a saturação do sinal medido. Antes de todas as medidas, o controle da potência de excitação foi realizado com um medidor de potência Newport, modelo 1936-C. A potência de excitação foi fixada em $P = 0,5$ mW. A aquisição de dados durante a varredura Z foi feita por meio de um osciloscópio Tektronix, modelo TDS2022B.

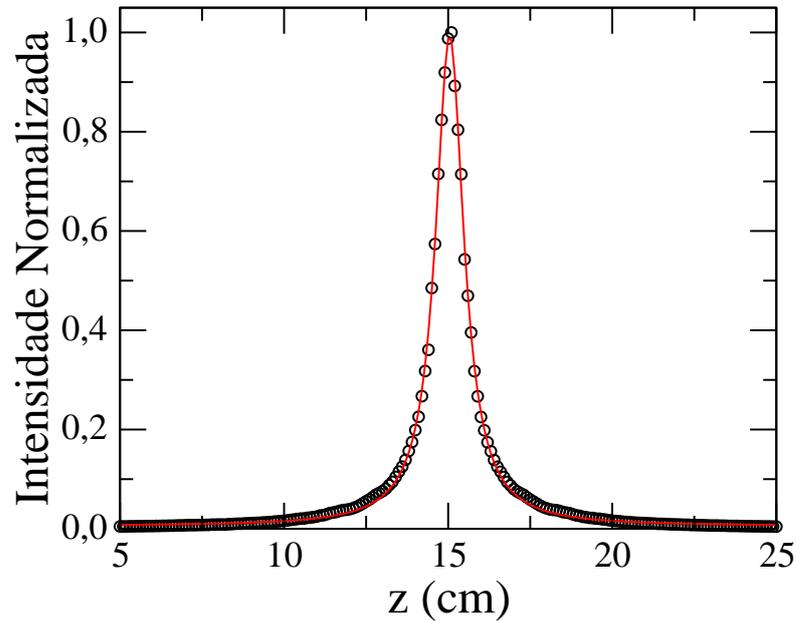
Como o principal objetivo do trabalho é estudar os efeitos não lineares nas proximidades de transições de fase, foi utilizado um forno HS400 da empresa Instec, com um controlador modelo STC200. Este forno possui estabilidade de $0,1$ °C e permite variar a temperatura da amostra entre a ambiente e 400 °C. O forno foi posicionado sobre o motor de passo, de forma que o ângulo entre o eixo óptico, definido pelo alinhamento homeotrópico do porta amostra, e a direção de propagação foi de $\beta = 23,5^\circ$. A temperatura foi variada entre 23 °C e 45 °C, em passos de 1 °C. Neste caso, um intervalo de 15 minutos foi estabelecido após a estabilização da temperatura da amostra antes de cada medida, de forma a permitir que a amostra tenha atingido o estado de equilíbrio.

Para as medidas de varredura Z realizadas na presença de campo elétrico, foi usado um controlador de tensão da empresa Minipa, modelo MPL-3305. A voltagem aplicada foi variada entre 0 V e 2 V, em passos de $0,4$ V. Voltagem máxima de 2 V foi fixada para evitar o fenômeno de *backflow* [17], que produz um forte espalhamento, tornado a amostra

turva. Uma vez que a espessura variou entre $80\mu m$ e $100\mu m$, o campo elétrico máximo aplicado foi de $E_{ext} = 250V/cm$

4.3.1 Medição do Perfil do Feixe

A determinação do parâmetro confocal e da cintura do feixe foi feita com o auxílio de um Pinhole de $25\mu m$ (High-Energy Pinhole Aperture, $25 \pm 2.5\mu m$, da empresa Newport, modelo 900PH-25. O pinhole foi colocado sobre o motor de passo e deslocado ao longo da direção de propagação do feixe. Variando a posição em passos de 1 mm, a potência máxima transmitida pelo Pinhole foi medida. Desta forma, foi possível montar um



Os dados obtidos foram ajustados usando a função Lorentziana[124]:

$$\frac{I(z)}{I_0} = \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right]^{-1} . \quad (4.2)$$

Aqui, z_0 é posição do foco da lente em relação a posição inicial do Pinhole. Desta forma, foi possível determinar o parâmetro confocal do feixe z_c . Os dados obtidos para

essas medidas foram:

- $z_0 = 12,54cm$
- $z_c = 0,523cm$

Para determinar a cintura do feixe, w_0 , basta utilizar a seguinte expressão[83]:

$$z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}. \quad (4.3)$$

Assim, usando os dados obtidos, temos que a cintura do feixe que será utilizada nesse trabalho é

$$\omega_0 = 29,8\mu m. \quad (4.4)$$

Neste capítulo, foram apresentados os procedimentos experimentais usados neste trabalho. No próximo capítulo, serão mostrados os principais resultados obtidos, onde uma análise detalhada dos fenômenos observados será realizada, com base nos conceitos apresentados nos capítulos anteriores. Em particular, veremos que a resposta não linear de cristais líquidos dopados com azocorantes apresenta uma forte dependência com a temperatura da amostra e com a concentração do corante.

5. Resultados e discussões

Este capítulo é dedicado à apresentação e análise dos resultados obtidos para medidas de varredura Z resolvida no tempo para amostras do cristal líquido 8CB dopado com o azocorante Sudan Black B. Como foi dito no capítulo anterior, este corante possui um fator de amplificação do torque óptico da ordem de $|\eta| = 720$ [122]. Este é o valor típico para o fator de amplificação de azocorantes. Nas próximas seções, veremos que o fator de amplificação é determinante para o sinal da resposta óptica não linear do 8CB na fase esmética-A.

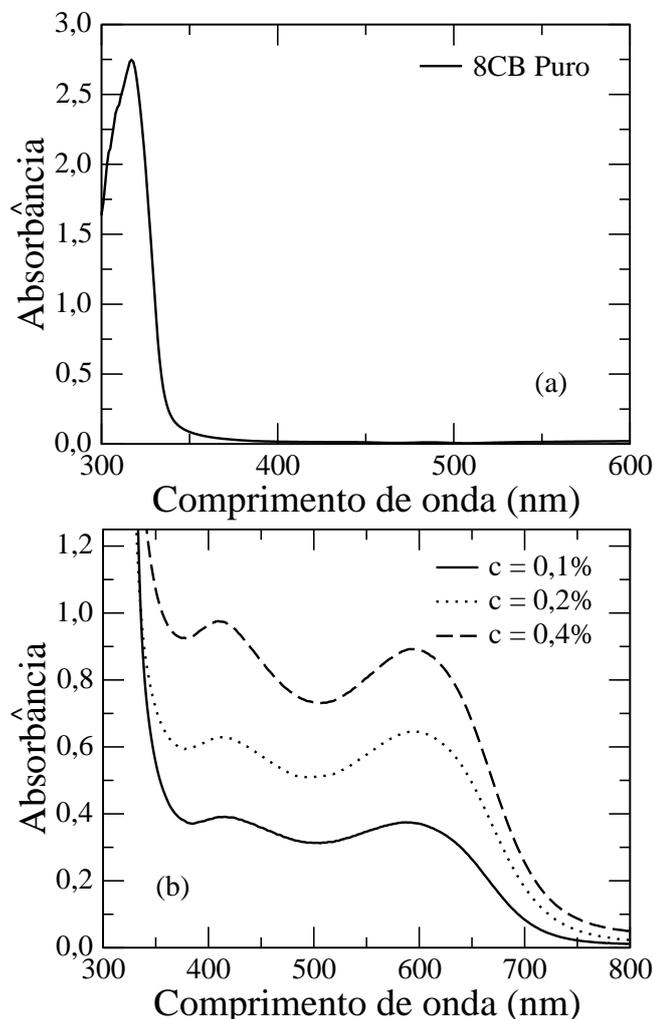
5.1 Espectros de Absorção

5.1.1 Espectro de Absorção do Cristal Líquido 8CB

Como foi dito no capítulo 4, foram investigadas as propriedades de absorção do cristal líquido 8CB puro e dopado, com algumas variações de concentração de corantes. A Figura 5.1 (a) apresenta o espectro de absorção obtido do cristal líquido 8CB sem adição de corante. É possível observar uma banda de absorção na região de $317nm$, sendo desprezível a absorção na região do visível. Esta banda de absorção é característica da transição eletrônica ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ de compostos que apresentam dois anéis aromáticos em sua estrutura química. É importante salientar que a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ é proibida pelas regras de seleção de simetria e de spin, apresentando assim um baixo coeficiente de extinção.

A Figura 5.1(b) apresenta o espectro de absorção para o cristal líquido 8CB dopado

Figura 5.1: (a) Espectro de absorção do cristal líquido 8CB puro. Observa-se uma banda de absorção na região de 317nm . (b) Espectro de absorção do cristal líquido 8CB dopado com 0,1%, 0,2% e 0,4% de Sudan Black B. Duas bandas de absorção são observadas, uma na região 592nm e outra na região de 410nm .



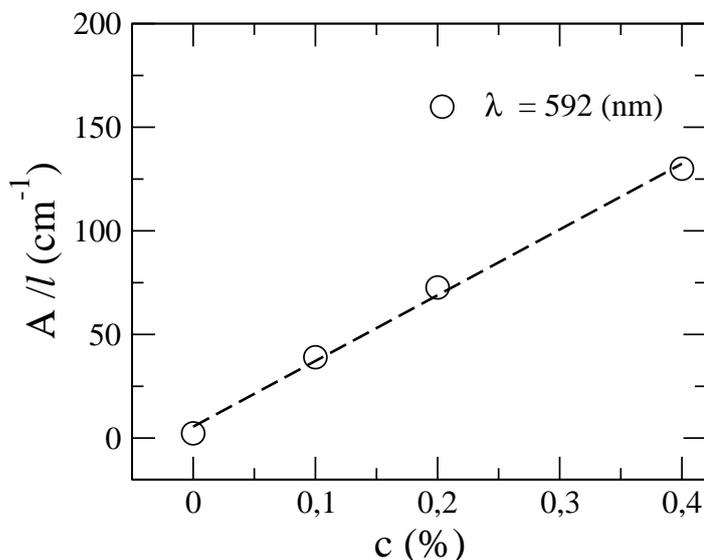
com o azocorante Sudan Black B, onde usou-se três concentrações diferentes do corantes: $c = 0,1\%$, $c = 0,2\%$ e $c = 0,4\%$. Como já mencionado no capítulo anterior, o corante Sudan Black B é composto por dois componentes: SBB-I e SBB-II. Ambos apresentando picos de absorção na mesma região que o composto total comercial SBB-T [121]. Como vemos, a absorbância das amostras apresentam duas bandas na região do visível, centradas em $\lambda_B = 410 \text{ nm}$ e $\lambda_P = 592 \text{ nm}$. A banda- λ_B corresponde a transição eletrônica ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, que está deslocada em relação ao observado no 8CB devido ao grande comprimento de conjugação existente na molécula de Sudan Black B. Já a banda- λ_P corresponde ao processo de fotoisomerização do corantes [121] Além disso, é possível

notar a existência de uma banda de absorção com alto coeficiente de extinção na região de 200 nm. Esta banda corresponde a transição eletrônica ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$, que é permitida pelas regras de seleção de simetria e de spin. É possível notar ainda que a absorbância da amostra aumenta com a concentração do corante.

No estudo das propriedades óticas não lineares de cristais líquidos dopados, é importante verificar se não há a formação de aglomerados de moléculas de corante, correspondendo a formação de dímeros ou trímeros. Isto porque a formação de aglomerados moleculares introduz efeitos indesejáveis na resposta óptica não linear das amostras. Para determinar se há aglomerados moleculares, basta verificar se a absorbância da amostra apresenta algum desvio do comportamento previsto pela lei de Beer-Lambert:

$$A = \alpha lc, \quad (5.1)$$

Figura 5.2: Curva de absorbância versus concentração de corante Sudan Black B.



Aqui A é a absorbância em um dado comprimento de onda, l é a espessura da amostra, c é a concentração molar de corante presente na amostra e α é a absorvidade molar do agente absorvedor. A lei de Beer-Lambert trata então da dependência da quantidade de luz absorvida ou transmitida por determinada solução com a concentração de soluto e espessura da solução prevendo que a densidade óptica seja diretamente proporcional a concentração dos compostos absorventes presentes na amostra. Na Figura 5.2 é apresen-

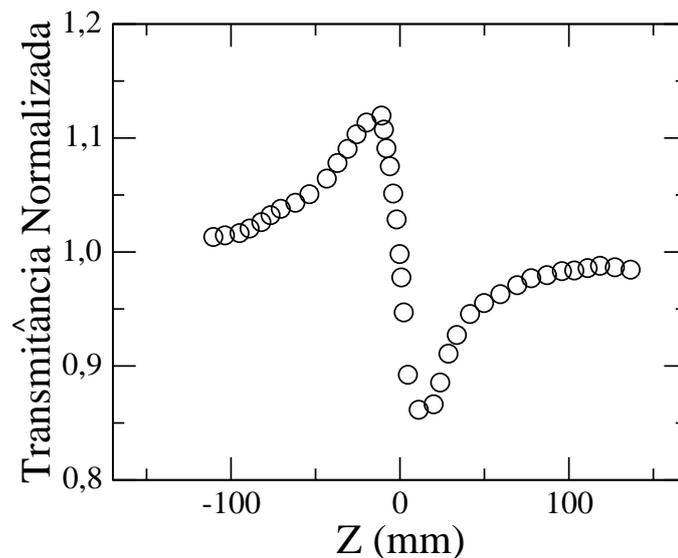
tada absorvância do pico da banda- λ_P em função da concentração do corante. Aqui é possível constatar que a absorvância obedece uma dependência linear com concentração do corante, o que indica que não há formação de dímeros ou aglomerados maiores na amostra [125]. A partir da regressão linear dos dados da Figura 5.2, é possível ainda determinar o coeficiente de absorvidade molar da amostra, calculado como $\alpha = 317\text{cm}^{-1}$.

5.2 Varredura Z

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos para as medidas de varredura Z resolvida no tempo em amostras de 8CB dopadas com o azocorante Sudan Black B. Em todas as medidas, a potência de excitação foi de $P_i = 0,5\text{mW}$, com a frequência do *chopper* em 17 Hz. O ângulo de incidência em relação ao vetor diretor foi de $23,5^\circ$.

5.2.1 Transmitância Normalizada

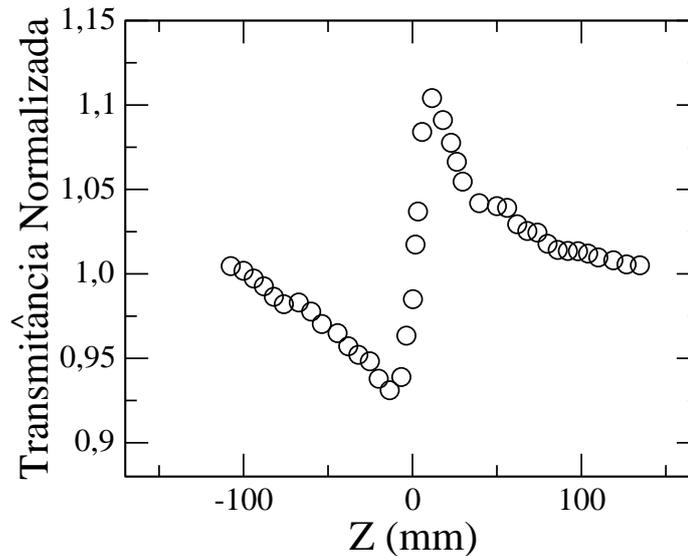
Figura 5.3: Transmitância normalizada em função da posição Z para uma amostra de cristal líquido 8CB dopado com 0,1% de corante Sudan Black B. A amostra se encontra na fase nemática com temperatura de 36°C .



Inicialmente, vamos analisar a transmitância normalizada das amostras de 8CB dopadas com o Sudan Black B em diferentes temperaturas, para a concentração $c = 0,1\%$ (porcentagem relativa as massas). Na figura 5.3, é exibida a curva da varredura Z caracte-

terística de uma amostra com o índice de refração não linear negativo, que corresponde a um pico seguido por um vale [83]. Cada ponto no gráfico representa a média de 5 medidas para a transmitância na mesma posição Z . A temperatura da amostra é de $36^\circ C$, de forma que a amostra encontra-se na fase nemática. O efeito de auto-desfocalização do feixe na amostra dopada indica que o fator de amplificação do torque óptico do Sudan Black B é negativo, uma vez que cristais líquidos puros apresentam o fenômeno de auto-focalização da luz [82]. De fato, em cristais líquidos com uma anisotropia dielétrica positiva ($\epsilon_a = 6,65$ para o 8CB), o campo elétrico óptico tende a reorientar o diretor em sua direção [82]. Este não é o caso observado aqui, uma vez que a resposta óptica do sistema mostra que o campo óptico tende a orientar o diretor na direção de propagação do feixe.

Figura 5.4: Transmitância normalizada em função da posição Z para uma amostra de cristal líquido 8CB dopado com 0,1% de corante Sudan Black B. A amostra se encontra na fase esmética com temperatura de $23^\circ C$.



Um cenário completamente distinto pode ser observado quando a amostra é resfriada bem abaixo da temperatura de transição nemática - esmética-A, T_{SN} . Na figura 5.4, temos a curva de varredura Z para a mesma amostra, 8CB dopado com $c = 0,1\%$ de corante SBB, em uma temperatura de 23° . Neste caso, é possível notar que o sistema apresenta uma resposta óptica não linear positiva, que está diretamente associada a tendência do eixo óptico ser reorientado na direção do campo óptico. Desta forma, há

uma mudança no mecanismo responsável pela resposta óptica não linear da amostra em baixas temperaturas.

A inversão do sinal da resposta óptica não linear não foi identificada em amostras com concentrações de $c = 0,2\%$ e $c = 0,4\%$ de corante. Em particular, uma resposta não linear negativa foi observada em todas as temperaturas, com o eixo óptico sendo reorientado na direção de propagação do feixe. Nas próximas seções, discutiremos qual o provável mecanismo associado com a inversão no sinal da resposta óptica não linear da amostra.

5.2.2 Formação de Lente Térmica

Nesta seção, iremos discutir os resultados obtidos durante as medidas de varredura Z resolvida no tempo, dentro da perspectiva do modelo de lente térmica. A figura 5.5 apresenta o transiente de intensidade do feixe durante o processo de formação de lente térmica da amostra de 8CB dopada com $c = 0,1\%$ em diferentes temperaturas. As medidas foram registradas para amostra na posição correspondente a $z/z_c = 1,9$, que corresponde a região do vale da figura 5.3 e do pico da figura 5.4. Para as temperaturas $T = 37^\circ\text{C}$ e $T = 33^\circ\text{C}$, vemos que o transiente na intensidade é característico de amostras com a formação de uma lente térmica divergente, caracterizada por um índice de refração não linear negativo. Já para as temperaturas $T = 27^\circ\text{C}$ e $T = 23^\circ\text{C}$, vemos que o transiente característico de um sistema com uma resposta óptica não linear positiva, com a formação de uma lente convergente.

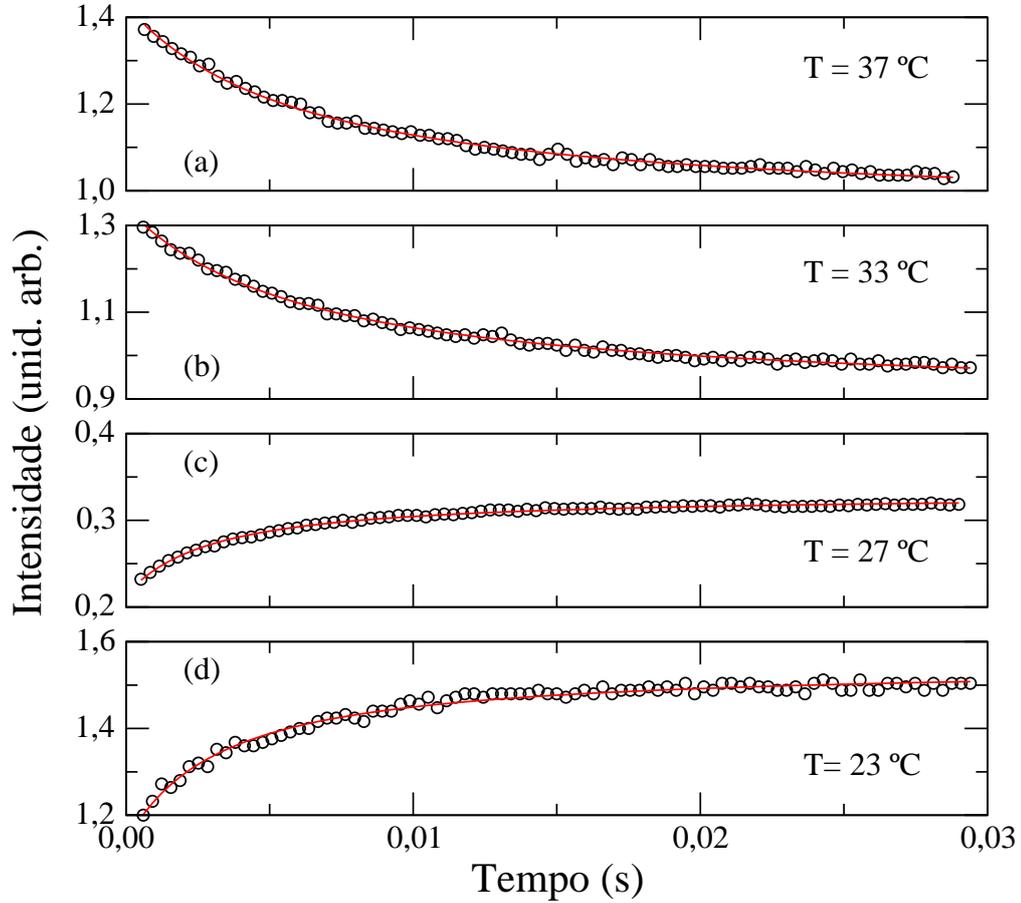
A partir do transiente na intensidade do feixe detectado, é possível determinar o parâmetro θ e o tempo de formação da lente t_c , a partir da expressão:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2 + (9 + \gamma^2) t_c/2t} \right] \right]^2, \quad (5.2)$$

onde $\gamma = z/z_c$. Vale lembrar que o tempo de formação da lente está associado ao calor específico a pressão constante C_p , e a condutividade térmica da amostra, k :

$$t_c = \frac{w^2 \rho C_p}{4k}, \quad (5.3)$$

Figura 5.5: Transiente de formação da lente térmica para amostra de cristal líquido 8CB dopado com 0,1% de corante SBB sob as temperaturas de (a) 37°C , (b) 33°C , (c) 27°C e (d) 23°C . A linha sólida representa o ajuste dos dados a partir da equação 5.2.



com w sendo a cintura do feixe na posição z/z_c e ρ sendo a densidade da amostra. A Tabela 5.1, mostra os valores de algumas constantes do 8CB.

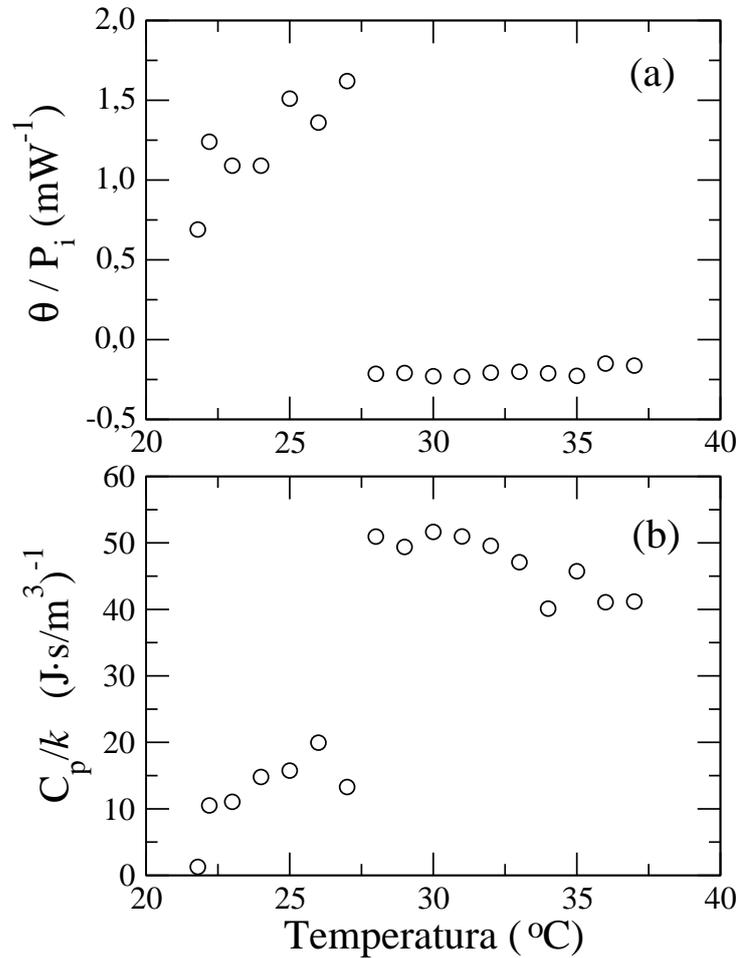
Na Figura 5.6, é apresentada a dependência térmica do parâmetro θ e da razão C_p/k , determinados a partir dos ajustes para transiente da intensidade do feixe durante a formação da lente térmica na amostra de 8CB com 0,1% de Sudan Black B. Como podemos observar, tanto o parâmetro θ como a razão C_p/k uma descontinuidade em $T = 27^{\circ}\text{C}$ ($T = 300\text{k}$). Embora uma descontinuidade nessas quantidades seja esperada, uma vez que a transição nemática - esméctica A para 8CB é de primeira ordem, ela ocorre em uma temperatura bem abaixo de T_{SN} . Além disso, é possível observar que a mudança no sinal da resposta não linear da amostra ocorre nesta temperatura, que vamos denominar de $T^* = 27^{\circ}\text{C}$.

Com o objetivo de identificar a razão da descontinuidade nos parâmetros da lente

Tabela 5.1: Valores das constantes do 8CB: anisotropia dielétrica ϵ_a [126], índices de refração n_{\parallel} e n_{\perp} [126], constante elástica de compressão B [127], constante elástica de ondulação K [127], densidade ρ , temperatura de transição nemática-esmética T_{SN} e temperatura de transição nemático-isotrópico T_{NI} [118]. $t = |(T - T_{SN})/T_{SN}|$ é a temperatura reduzida.

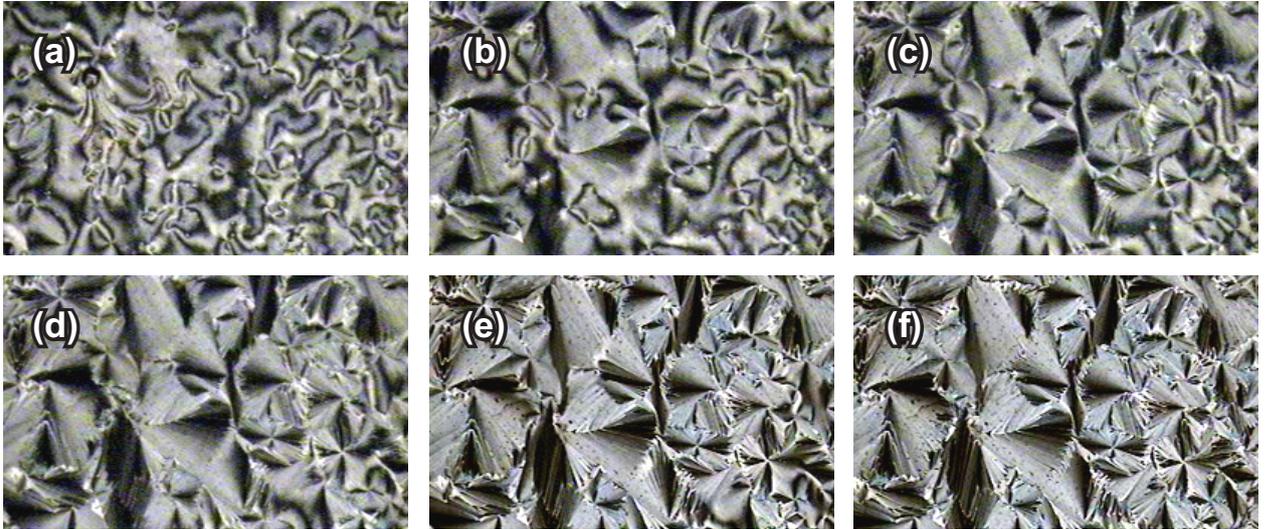
ϵ_a	n_{\parallel}	n_{\perp}	B (dyn/cm ²)	K (dyn)	ρ (g/cm ³)	T_{SN} (K)	T_{NI} (K)
6,65	1,665	1,523	$7,5t^{0,4} \times 10^8$	$5,2 \times 10^{-7}$	0,98	306,5	313

Figura 5.6: Dependência térmica (a) do parâmetro θ/P_i e da razão (b) C_p/k para a amostra de cristal líquido 8CB dopado com 0,1% de Sudan Black B. P_i é a potência do feixe incidente.



térmica, na Figura 5.7 é apresentada micrografias ópticas polarizadas de uma amostra de 8CB dopada com $c = 0,1\%$ de Sudan Black B. As imagens foram gravadas cerca de 20 minutos após a temperatura da amostra estar estabilizada. Como é possível perceber, na temperatura de $T = 33$ °C, amostra ainda se encontra na fase nemática. A medida que a temperatura é reduzida, os domínios esméticos começam a emergir, sendo caracte-

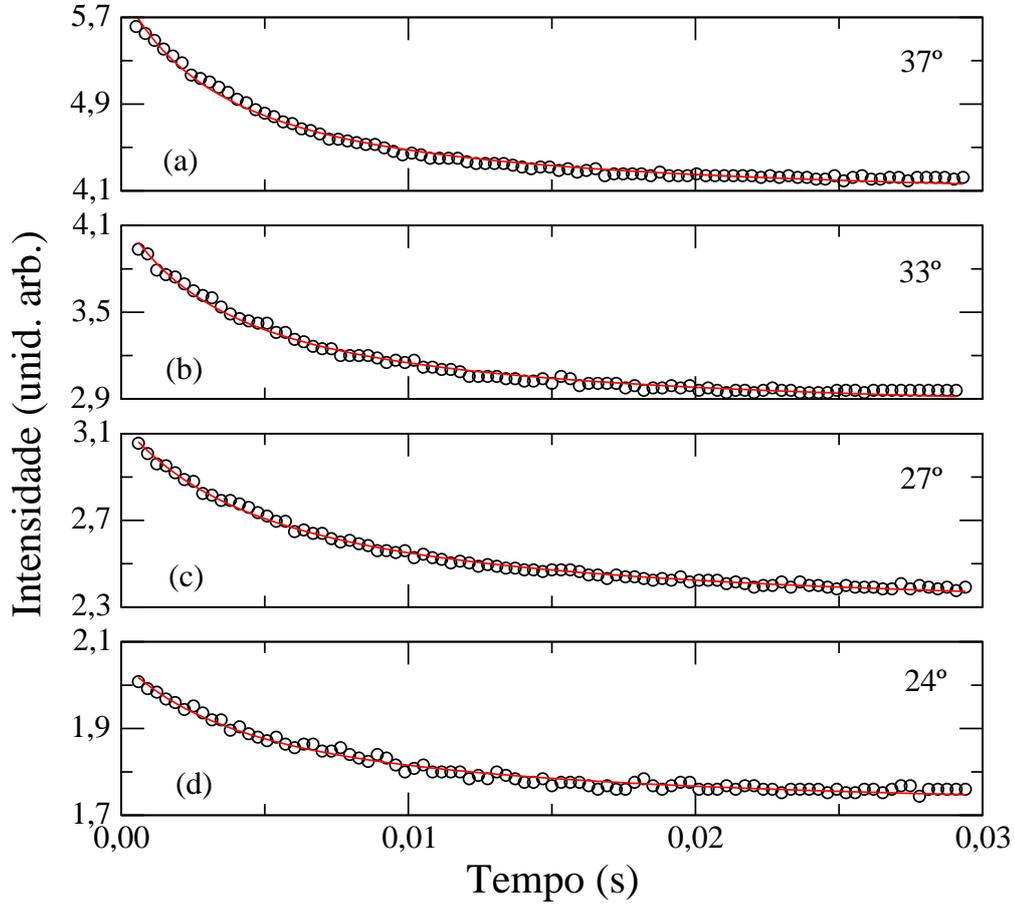
Figura 5.7: Imagem obtida a partir de microscopia de luz polarizada com amostra de cristal líquido 8CB dopado com 0,1% de Sudan Black B nas temperaturas de (a) 33°C , (b) 31°C , (c) 30°C , (d) 29°C , (e) 28°C e (f) 27°C .



rizados pela formação de estruturas similares leques (*fan-like structures*). Contudo vários domínios nemáticos ainda persistem na amostra, até a temperatura de $T = 29^{\circ}\text{C}$. A partir $T = 28^{\circ}\text{C}$, a amostra apresenta uma ordem esméctica bem estabelecida. Desta maneira, podemos estabelecer que a temperatura T^* corresponde a temperatura no qual a ordem esméctica é bem estabelecida. A discrepância entre o valor de T^* observado na microscopia óptica e nas medidas de varredura Z pode estar relacionada ao aumento da temperatura local da amostra por conta da absorção do laser. Assim, vemos que a presença do corante reduz a temperatura de transição nemática-esméctica A. Este resultado é similar ao observado em medidas de birrefringência do 8CB dopado com outros azocorantes [118], embora a redução na temperatura de transição reportada seja de apenas $1,8^{\circ}\text{C}$.

A figura 5.8 apresenta a curva de transiente da intensidade para a formação da lente térmica para a amostra de cristal líquido 8CB dopado com uma porcentagem de 0,25 em massa dos corante Sudan Black B, para diferentes temperatura da amostra. As curvas foram obtidas sob as mesmas condições da Figura 5.5. Aqui não foi observada nenhuma inversão no sinal da resposta óptica não linear da amostra à medida que a temperatura foi reduzida. Neste caso, observa-se que a amostra se comporta como uma lente divergente, em decorrência da auto-desfocalização do feixe, o que indica a ocorrência da reorientação

Figura 5.8: Transiente de formação da lente térmica para amostra de cristal líquido 8CB dopado com 0,2% de corante SBB sob as temperaturas de (a) $T = 37\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T = 33\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$ e (d) $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$. A linha sólida representa o ajuste dos dados a partir da equação 5.2.

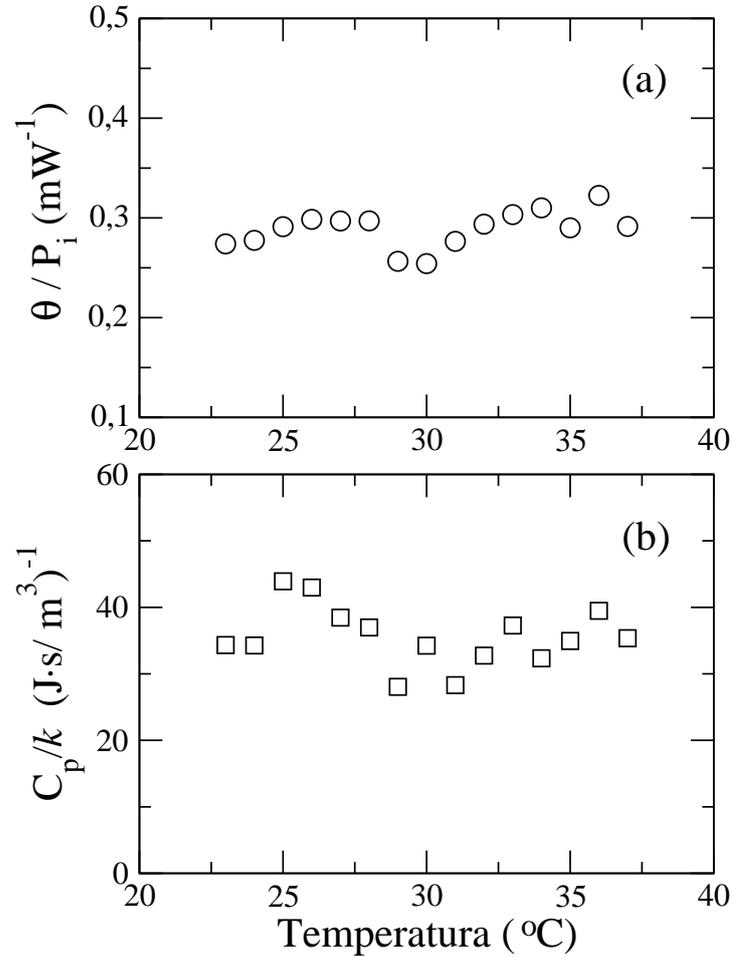


do diretor na direção do feixe de propagação.

A persistência da resposta óptica não linear negativa com a redução da temperatura se reflete na medida dos parâmetros de formação da lente térmica, como mostra a Figura 5.9. Diferentemente das curvas apresentadas para a concentração de $c = 0,1\%$, aqui não é verificada nenhuma descontinuidade para ambos os parâmetros. O valor medido para a razão C_p/k para a concentração de $c = 0,2\%$ Sudan Black B é da mesma ordem de magnitude da obtida na fase nemática para o 8CB com $c = 0,1\%$. O mesmo comportamento foi observado para a concentração $c = 0,4\%$, com θ/P_i e C_p/k praticamente constante ao longo da faixa de temperatura investigada (figura 5.10).

Com o objetivo de determinar se a presença de um campo elétrico externo pode alterar a resposta óptica não linear das amostras de 8CB dopadas com o azocorante, na Figura

Figura 5.9: Dependência térmica (a) do parâmetro θ/P_i e da razão (b) C_p/k para a amostra de cristal líquido 8CB dopado com 0,2% de Sudan Black B.

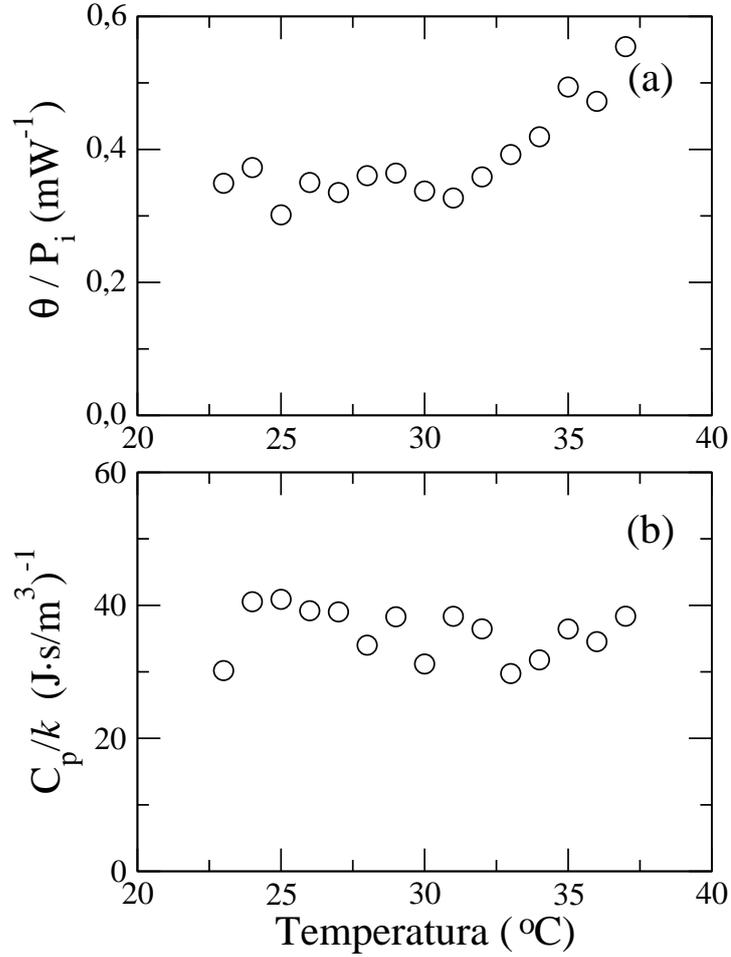


5.11 é apresentada a dependência do parâmetro θ/P_i como função do campo elétrico aplicado sobre uma amostra de 8CB com $c = 0,1\%$ em massa de Sudan Black B, nas temperatura de $T = 33$ °C (fase nemática) e $T = 27$ °C (fase esmética). Como podemos notar, nenhum efeito pode ser associado à aplicação de um campo elétrico externo que reforça a direção do eixo óptico induzida pelo alinhamento homeotrópico. A mudança no sinal da não linearidade óptica da amostra ainda persiste, o que indica que os efeitos causados pelo campo elétrico óptico são predominantes.

Supressão da Reorientação do Diretor

Como foi discutido no capítulo 2, a reorientação do eixo óptico na fase esmética, em decorrência da aplicação de um campo elétrico estático no plano das camadas, é suprimida

Figura 5.10: Dependência térmica (a) do parâmetro θ/P_i e da razão (b) C_p/k para a amostra de cristal líquido 8CB dopado com $c = 0,4\%$ de Sudan Black B.



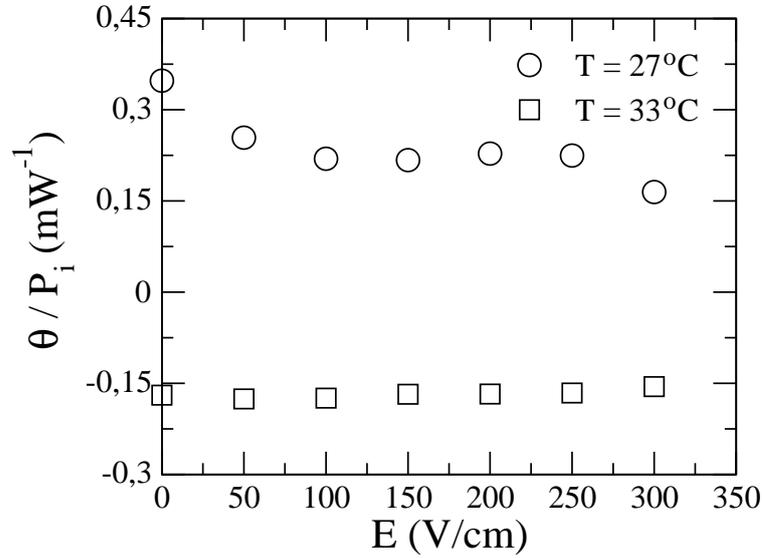
por conta do alto custo energético associado à compressão das camadas esméticas. Como resultado, uma ondulação das camadas esméticas por conta da mudança na direção do eixo óptico deve surgir na amostra a partir de um limiar de campo E_{th} , dado por:

$$E_{th}^2 = \frac{B\lambda_c}{d\epsilon_a}. \quad (5.4)$$

Este fenômeno é conhecido como efeito Helfrich-Hurault e, embora tenha sido previsto há quase quatro décadas, não foi observado ainda devido ao alto valor de campo necessário para observá-lo.

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

Figura 5.11: Dependência do parâmetro θ/P_i com o campo elétrico externo aplicado em uma amostra de cristal líquido 8CB dopado com $c = 0,1\%$ de Sudan Black B, para as temperaturas $T = 27^\circ\text{C}$ e $T = 33^\circ\text{C}$.



z:

$$I_{th} = \frac{c_0 n_e(\beta) E_{th}^2 \cos^2(\beta)}{8\pi} \quad , \quad (5.5)$$

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 :

$$n_e(\beta) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{[n_{\parallel}^2 \cos^2(\beta) + n_{\perp}^2 \sin^2(\beta)]^{1/2}} \quad . \quad (5.6)$$

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

$$P_{th} = \frac{2\pi^2 c_0 n_e(\beta) \lambda_c B \cos^2(\beta)}{d\epsilon_a} \quad , \quad (5.7)$$

Usando os valores informados na Tabela 5.1, com $w_e \approx 3.0 \times 10^{-3}$ cm, $T = 300$ K, $c_0 = 3 \times 10^{10}$ cm/s e $\beta = 23,5^\circ$, o valor do limiar de potência óptica é $P_{th} = 272W$, o que está muito acima dos valores usados aqui. Mesmo considerando que o limiar de potência da amostra dopada é $P_{dye} = P_{th}/\eta$, obtemos uma potência de $P_{dye} = 370mW$. Desta

forma, podemos concluir que a mudança no sinal da resposta óptica se deve ao fato da fase esmética suprimir a reorientação do diretor. Assim, a existência de domínios nemáticos em temperaturas abaixo de T_{SN} é a principal razão para a observação do fenômeno de autodesfocalização nas amostras estudadas.

Conclusão

Neste trabalho, foram estudados os efeitos provocados pela variação de temperatura e de um campo elétrico externo na resposta óptica não linear de amostra de 8CB dopados com diferentes concentrações do azocorante Sudan Black B. Utilizando a técnica de varredura Z, foi possível detectar os efeitos de autofocalização e desfocalização de um feixe laser de baixa potência em uma amostra do cristal líquido dopado, devido aos efeitos térmicos e a reorientação do eixo óptico na amostra. Os resultados foram analisado dentro do contexto do modelo de lente térmica.

Inicialmente, foram investigados os espectros de absorção de amostras de 8CB puro e dopados com diferentes concentrações de corante. Para a banda de absorção da amostra de 8CB puro foi possível observar que esta está relacionada a transição eletrônica ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$, como é esperado, pois é característica de compostos que apresentam dois anéis aromáticos em sua estrutura química. Quanto ao espectro de absorção da amostra dopada com azocorantes, verifica-se que com o aumento da concentração há um aumento também no valor da absorbância. São detectados dois picos de absorção que mantêm-se nas mesmas regiões do visível para as diferentes concentrações, são eles $\lambda_B = 410$ nm e $\lambda_P = 592$ nm, onde a banda λ_B apresenta um deslocamento em relação ao do 8CB puro e que se justifica devido ao comprimento de conjugação da molécula de Sudan Black B. A outra banda observada aparece devido ao processo de fotoisomerização do azocorante. Nenhum efeito associado a existência de dímeros ou aglomerados de moléculas de corante foi observado no sistema líquido-cristalino dopado.

Em relação às medidas de varredura Z, observa-se uma inversão no efeito de auto-

desfocalização da amostra, quando esta é resfriada abaixo da temperatura de transição nemática - esmética-A para a amostra de 8CB dopado com 0,1% de Sudan Black B. Assim, detecta-se uma mudança no mecanismo responsável pela resposta óptica não linear da amostra nas temperaturas de existência da fase esmética-A para esta concentração, ou seja, o sistema deixa de apresentar uma resposta não linear negativa e passa a apresentar uma resposta não linear positiva. A mudança no sinal da resposta óptica não linear está associada à supressão da reorientação do eixo óptico na direção do campo óptico. Por outro lado, essa inversão não é vista nas amostras com as concentrações maiores de corante, sendo observada apenas uma resposta não linear negativa para quaisquer temperaturas.

Ainda no que diz respeito as medidas de varredura Z resolvidas no tempo, foi possível obter informações a respeito do parâmetro θ e do tempo de formação da lente que é associado ao calor específico a pressão constante e a difusividade térmica da amostra. Para a amostra com concentração de 0,1% de Sudan Black B, observa-se uma descontinuidade na temperatura de $27^\circ C$ tanto para o parâmetro θ/P_i quanto para o parâmetro C_p/κ . Essas descontinuidades são esperadas uma vez que a transição nemática - esmética-A para o cristal líquido 8CB é de primeira ordem. Por outro lado, é observado que ela ocorre numa temperatura bem abaixo da transição de fase comumente encontrada na literatura.

Através de medidas de microscopia óptica polarizada foi possível detectar que a presença do corante Sudan Black B reduz a temperatura de transição nemática - esmética-A ao valor de $T^* = 27^\circ C$. Para as amostras com maiores concentrações de corante, não é observado nenhuma inversão no sinal da resposta óptica não linear com a redução da temperatura, bem como também não é observada nenhuma descontinuidade nos parâmetros θ/P_i ou C_p/κ . Também nenhum efeito foi observado devido à aplicação do campo elétrico externo nas amostras. Por fim, concluímos que a mudança no sinal da resposta óptica observado se dá devido ao fato de que a fase esmética suprime a reorientação do vetor diretor, associando-se ao efeito conhecido como Helfrich-Hurault.

REFERÊNCIAS

- [1] COLLINGS, P. J. Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter. Princeton University Press, 1947.
- [2] REINITZER, F. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie*, n. 9(1), p. 175–194, 1888.
- [3] LEHMANN, O. Über fließende krystalle. *Monatshefte für Chemie*, n. 469(1), 1889.
- [4] VORLÄNDER, D. Einglied der molekularen gestalt den Krystallinisch-flüssigen zustand. *Ber. Deutsch. Chem.*, n. 1970(40), 1907.
- [5] FRIEDEL, G. Les états mésomorphes de la matitre. *Annales de Physique*, v. 18, p. 273–474, 1922.
- [6] SINGH, S. Phase Transitions in Liquid Crystals. *Phys. Rep.*, v. 324, n. 2-4, p. 107–269, 2000.
- [7] KHOO, I.-C. Liquid Crystals. Wiley-Interscience, 2007.
- [8] REN, H.; LI, Y.; WU, S. Adaptive lens using liquid crystal concentration redistribution. *App. Phys. Lett.*, v. 88, p. 119116, 2006.
- [9] CHANDRASEKHAR, S. Liquid Crystals. Cambridge Univ. Press., 1992.
- [10] NETO, A. M. F.; SALINAS, S. R. A. *The Physics of lyotropic liquid crystals: phase transition and structural properties*. [S.l.]: Oxford University Press, 2005.
- [11] OLIVEIRA, R. de et al. Estudo das propriedades termossensíveis do cristal líquido colestérico visando o desenvolvimento de um termômetro clínico. 2008.

- [12] PALANA, O. G. Engineering Chemistry. Tata McGraw Hill Education, 2009.
- [13] FORMARIZ, T. P. et al. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos . *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, v. 41, n. 3, p. 301, 2005.
- [14] GOYMANN, C. C. M. Physicochemical characterization of colloidal drug delivery systems such as reverse micelles, vesicles, liquid crystals and nanoparticles for topical administration. *Europ. Journ. Pharm. Bioph.*, v. 58, n. 2, p. 343, 2004.
- [15] WOLTMAN, S. J.; JAY, G. D.; CROWFORD, G. P. Liquid-crystal materials find a new order in biomedical applications. *Nature Materials*, v. 6, p. 929, 2007.
- [16] KUMAR, S. Liquid Crystals. Cambridge Univ. Press., 2001.
- [17] GENNES, P. G. de; PROST, J. The Physics of Liquid Crystals. Claredon Press, 1993.
- [18] KHOO, I. C.; WU, S. T. Optics and nonlinear optics of liquid crystals. World Scientific, 1993.
- [19] FUNAHASHI, M.; HANNA, J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p. 2184-2187, 1997.
- [20] MEYER, R. B.; LIEBERT, L.; KELLER, P. Ferroelectric liquid crystals. *J. Physique Lett.*, v. 36, p. 69, 1975.
- [21] MEYER, R. B. Ferroelectric liquid crystals; A Rewiew. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 40, n. 1, p. 33, 1997.
- [22] KUMAR, S. Liquid crystals. Experimental study of physical properties and phase transitions. Cambridge Univ. Press., 2001.
- [23] MCMILLAN, W. L. Simple Molecular Model for the Smetic A Phase of Liquid Crystals. *Phys. Rev. A*, v. 4, p. 1238, 1971.
- [24] HUANG, K. *Statistical Mechanics*. [S.l.]: John Wiley e Sons, 1987.

- [25] DOMB, C.; GREEN, M. S. *Phase transitions and critical phenomena*. 1st. ed. [S.l.]: Academic Press, 1976.
- [26] ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. . Wiley-VCH, 2003.
- [27] FUJIE, Y. et al. Development of High Durability Cyan and Magenta Dyes for Ink Jet Printing System . *Fujifilm Research & Development*, p. 35, 2009.
- [28] ARDLE, C. B. M. Functional dyes in electro-optic and imaging applications. *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, n. 7, p. 1389, 1996.
- [29] KOBAYASHI, N.; EGAMI, C.; KAWATA, Y. Optical Storage Media with Dye-Doped Minute Spheres on Polymer Films. *Optical Review*, v. 10, n. 4, p. 262, 2003.
- [30] CHIGRINOV, V. et al. Azo-Dye Alignment for Displays and Photonics. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, v. 38, n. 1, p. 1474–1477, 2007.
- [31] SAMEIRO, M.; GONCALVES, T.; MAIA, H. L. S. A temporary marker for biological applications . *Tetrahedron Lett.*, v. 42, p. 7775, 2001.
- [32] LAGO, A. et al. Two-photon-induced fluorescence of biological markers based on optical fibers . *Optics Lett.*, v. 20, n. 20, p. 2054, 1995.
- [33] HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, 2003.
- [34] Corantes. *Infopedia*, Porto Editora.
- [35] KHOO, I. C.; LI, H.; LIANG, Y. Optically Induced Extraordinarily Large Negative Orientational Nonlinearity in Dye-Doped Liquid Crystal . *IEEE J. Quant. Elect.*, v. 29, n. 5, p. 1444, 1993.
- [36] LUCCHETTI, L.; GENTILI, M.; SIMONI, F. Pretransitional enhancement of the optical nonlinearity of thin dye-doped liquid crystals in the nematic phase . *App. Phys. Lett.*, v. 86, p. 151117, 2005.

- [37] LUCCHETTI, L. et al. Colossal optical nonlinearity in dye doped liquid crystals. *Opt. Commun.*, v. 233, n. 4-6, p. 417, 2004.
- [38] YADAV, S. P. et al. Electro-Optical Behavior of Dye Doped Nematic Liquid Crystal . *Acta Phys. Pol.*, v. 119, n. 6, 2011.
- [39] SOLOMONS, T. W. G.; FRUHLE, C. B. *Química Orgânica*. 7^a. ed. [S.l.]: LTC, 2001.
- [40] BONI, L. d. *Não Linearidades Ópticas em Azocompostos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, 2004.
- [41] HUGEL, T. et al. Single-Molecule Optomechanical Cycle . *Science*, v. 296, p. 1103, 2002.
- [42] FUJINO, T.; ARZHANTSEV, S. Y.; TAHARA, T. Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Study of Photoisomerization of trans-Azobenzene . *J. Phys. Chem. A*, v. 105, p. 8123–8129, 2001.
- [43] CHEN, A. G.; BRADY, D. J. Real-time holography in azo-dye-doped liquid crystals . *Optics Lett.*, v. 17, n. 6, p. 441, 1992.
- [44] HARTLEY, G. S. The Cis-form of Azobenzene. *Nature*, v. 140, p. 281, 1937.
- [45] GRIFFITHS, J. II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 481–493, 1972.
- [46] SEKKAT, Z.; WOOD, J.; KNOLL, W. Reorientation Mechanism of Azobenzenes within the Trans - Cis Photoisomerization . *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 17226–17234, 1995.
- [47] SEKKAT, Z.; DUMONT, M. Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility. *Synth. Met.*, v. 54, n. 1-3, p. 373–381, 1993.
- [48] SEKKAT, Z.; KNOLL, W. Photoreactive organic thin films. Academic Press, 2002.

- [49] LO, K.-Y. et al. Dynamics of azo-dye-doped liquid crystals. SPIE Newsroom, 2009.
- [50] MARRUCCI, L. et al. Role of guest-host intermolecular forces in photoinduced reorientation of dyed liquid crystals. *J. chem. Phys.*, v. 107, p. 9783, 1997.
- [51] MARRUCCI, L. et al. Role of dye structure in photoinduced reorientation of dye-doped liquid crystals. *J. chem. Phys.*, v. 113, p. 10361, 2000.
- [52] JÁNOSSY, I.; SZABADOS, L. Optical reorientation of nematic liquid crystals in the presence of photoisomerization. *Phys. Rev. E*, v. 58, n. 4, p. 4598, 1998.
- [53] JÁNOSSY, I.; SZABADOS, L. Photoisomerization of azo dyes in nematic liquid crystals. *J. Nonlin. Opt. Phys. Mat.*, v. 7, n. 4, p. 539, 1998.
- [54] LO, K.-Y.; HUANG, C.-Y. Observation of transient reorientation of dye-doped liquid crystals by pumped attenuated total reflection. *App. Phys. Lett.*, v. 89, p. 081114, 2006.
- [55] BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. 3rd. ed. [S.l.]: Academic Press, 2003.
- [56] SANTAMATO, E. et al. Optical Kerr-like response of dye-doped nematics. *Pure Appl. Opt.*, v. 7, p. 191, 1998.
- [57] JEU, W. H. *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*. Gordon and Breach, 1980.
- [58] PRIESTLEY, E. *Introduction to Liquid Crystals*. Plenum Press, 1979.
- [59] BECHTOLD, I. H. Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. *Rev. Bras. Ens. Fís.*, v. 27, n. 3, p. 333, 2005.
- [60] FRANK, F. C. I. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 25, p. 19–28, 1958.
- [61] JÉROME, B. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, v. 54, p. 391–451, 1991.

- [62] STEWART, I. W. The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals. Taylor e Francis, 2004.
- [63] JANNING, J. L. Thin film surface orientation for liquid crystals. *App. Phys. Lett.*, v. 21, n. 4, p. 173, 1972.
- [64] FREEDERICKSZ, V.; REPIEWA, A. Theoretisches und Experimentelles zur Frage nach der Natur der anisotropen Flüssigkeiten. *Z. Physik*, v. 42, p. 532, 1927.
- [65] FREEDERICKSZ, V.; ZOLINA. Forces causing the orientation of an anisotropic liquid. *Trans. Faraday Soc.*, v. 29, n. 140, p. 919, 1933.
- [66] DEMUS, D. et al. Physical Properties of Liquid Crystals. Wiley-VCH, 1999.
- [67] SIMONI, F.; FRANSCESCANGELI, O. Effects of light on molecular orientation of liquid crystals. *J; Phys.: Condens. Matter*, v. 11, p. R439, 1999.
- [68] OLIVEIRA, I. N. de; LYRA, M. L. Field-driven crossover from attractive-to-repulsive Casimir-like force in smectic films. *Phys. Rev. E*, v. 70, p. 050702–1, 2004.
- [69] PEREIRA, M. S. S.; LYRA, M. L.; OLIVEIRA, I. N. de. Field-Induced Layer Thinning Transition on Free-Standing Smectic Films. *Phys. Rev. Lett.*, v. 103, p. 177801, 2009.
- [70] OLIVEIRA, I. N. de; LYRA, M. L. Universal non-monotonic smectic fluctuations of liquid crystal films in a magnetic field. *Eur. Phys. J. B*, v. 32, p. 189–194, 2003.
- [71] HELFRICH, W. Deformation of cholesteric liquid crystals with low threshold voltage. *App. Phys. Lett.*, v. 17, n. 12, p. 531, 1970.
- [72] HURAUULT, J. P. Static distortions of a cholesteric planar structure induced by magnetic or ac electric fields . *J. chem. Phys.*, v. 59, n. 4, p. 2068, 1973.
- [73] RONDELEZ, F.; ARNOULD, H. Electrohydrodynamic effect in cholesteric liquid crystals under ac electric fields. *Phys. Rev. Lett.*, v. 28, n. 12, p. 735, 1972.

- [74] JÁNOSSY, I.; LLOYD, A. D.; WHERRET, B. S. Anomalous Optical Freedericksz Transition in an Absorbing Liquid Crystal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Taylor e Francis, v. 179, n. 1, 1990.
- [75] JÁNOSSY, I.; CSILLAG, L. Temperature dependence of the optical Fréedericksz transition in dyed nematic liquid crystals. *Phys. Rev. A*, v. 44, n. 12, p. 8410–8413, 1991.
- [76] JÁNOSSY, I. Molecular interpretation of the absorption-induced optical reorientation of nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, v. 49, n. 4, p. 2957–2963, 1994.
- [77] JÁNOSSY, I. Optical Reorientation In Dye-Doped Liquid Crystals . *J. Nonlin. Opt. Phys. Mat.*, v. 8, n. 3, p. 361, 1999.
- [78] MARRUCCI, L.; PAPARO, D. Photoinduced molecular reorientation of absorbing liquid crystals. *Phys. Rev. E*, v. 56, n. 2, p. 1765, 1997.
- [79] MARRUCCI, L. et al. Enhanced optical nonlinearity by photoinduced molecular orientation in absorbing liquids. *Phys. Rev. A*, v. 58, n. 6, p. 4926, 1998.
- [80] SANTAMATO, E. et al. Optical Reorientation in Dye-Doped Nematics. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 302, p. 111, 1997.
- [81] JÁNOSSY, I.; LLOYD, A. D. Low-Power Optical Reorientation in Dyed Nematics. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 203, n. 1, p. 77, 1991.
- [82] JÁNOSSY, I.; KÓSA, T. Influence of anthraquinone dyes on optical reorientation of nematic liquid crystals. *Optics Lett.*, v. 17, n. 17, p. 1183, 1992.
- [83] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Optics Lett.*, v. 14, n. 17, p. 955, 1989.
- [84] MORAN, M. J.; SHE, C.-Y.; CARMAN, R. L. Interferometric Measurements of the Nonlinear Refractive-Index Coefficient Relativeto CS, in Laser-System-Related Materials . *IEEE J. Quant. Elect.*, v. 11, n. 6, p. 259, 1975.

- [85] FRIBERG, S. R.; SMITH, P. W. Nonlinear Optical Glasses for Ultrafast Optical Switches . *IEEE J. Quant. Elect.*, v. 23, n. 12, p. 2089–2094, 1987.
- [86] ADAIR, R.; CHASE, L. L.; PAYNE, S. A. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing . *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 4, n. 6, p. 875, 1987.
- [87] OWYOUNG, A. Ellipse Rotation Studies in Laser Host Materials . *IEEE J. Quant. Elect.*, v. 9, n. 11, p. 1064, 1973.
- [88] WILLIAMS, W. E.; SOILEAU, M. J.; STRYLAND, E. W. V. Optical Switching and n_2 Measurements in CS₂. *Opt. Commun.*, v. 50, n. 4, p. 256–260, 1984.
- [89] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T. Sensitive measurements of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Elect.*, v. 26, n. 4, p. 760, 1990.
- [90] MA, H.; GOMES, A. S. L.; ARAUJO, C. B. de. Measurements of nondegenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method . *App. Phys. Lett.*, v. 59, p. 2666, 1991.
- [91] SHEIK-BAHAE, M. et al. Measurement of nondegenerate nonlinearities using a two-color Z scan . *Optics Lett.*, v. 17, n. 4, p. 258, 1992.
- [92] ZHAO, W.; PALFFY-MUHORAY, P. Z-scan technique using top-hat beams . *App. Phys. Lett.*, v. 63, p. 1613, 1993.
- [93] XIA, T. et al. Eclipsing Z-scan measurement of $\lambda/10^4$ wave-front distortion . *Optics Lett.*, v. 19, n. 5, p. 317, 1994.
- [94] OLIVEIRA, L. C.; ZILIO, S. C. Single-beam time-resolved Z -scan measurements of slow absorbers . *App. Phys. Lett.*, v. 65, p. 2121, 1994.
- [95] GORDON, J. P. et al. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *J. Appl. Phys.*, v. 36, n. 1, p. 3, 1965.

- [96] HU, C.; WHINNERY, J. R. New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods . *App. Opt.*, v. 12, n. 1, p. 72, 1973.
- [97] SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model . *App. Opt.*, v. 21, n. 9, p. 1663, 1982.
- [98] FREITAS, L. R. et al. Time-resolved study electronic and thermal contributions to the nonlinear refractive index of Nd^{3+} : *SBN* laser crystals . *Journal of Luminescence*, v. 128, p. 1013, 2008.
- [99] SPARKS, M. Optical Distortion by Heated Windows in High-Power Laser Systems. *J. Appl. Phys.*, v. 42, n. 12, p. 5029, 1971.
- [100] BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. *J. Appl. Phys.*, v. 75, n. 8, p. 3732, 1994.
- [101] JACINTO, C. et al. Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review . *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3582, 2006.
- [102] LIMA, S. M. et al. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, n. 1-3, p. 215, 2000.
- [103] CARTER, C. A.; HARRIS, J. M. Comparison of models describing the thermal lens effect. *App. Opt.*, v. 23, n. 3, p. 476, 1984.
- [104] SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode mismatched dual beam thermal lens spectrometry. *Chemical Physics*, v. 165, n. 2-3, p. 385, 1992.
- [105] SHEN, J.; BAESSO, M. L.; SNOOK, R. D. Three dimensional model for cw laser induced mode mismatched dual beam thermal lens spectrometry and time resolved measurements of thin film samples. *J. Appl. Phys.*, v. 75, n. 8, p. 3738, 1994.

- [106] MESSIAS, D. N.; ZANATTA, A. R.; CATUNDA, T. Thermal lens and non-linear optical absorption study of $a - SiH$ films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 348, p. 230, 2004.
- [107] BENTO, A. C. et al. Geometrical anisotropy dependence of thermal diffusivity in lyotropic nematics: Mode mismatched thermal lens measurements. *App. Phys. Lett.*, v. 68, p. 3371, 1996.
- [108] MALACARNE, L. C.; ASTRATH, N. G. C.; BAESSO, M. L. Unified theoretical model for calculating laser-induced wavefront distortion in optical materials. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 29, n. 7, p. 1772, 2012.
- [109] VOLTERRA, V.; WIENER-AVNEAR, E. Cw thermal lens effect in thin layer of nematic liquid crystal. *Opt. Commun.*, v. 12, n. 2, p. 194, 1974.
- [110] KOREN, G. Thermal blooming measurement of specific heat and thermal conductivity in isotropic p-methoxy benzyldiene p-butylanyline (MBBA) near clearing. *Phys. Rev. A*, v. 13, n. 3, p. 1177, 1976.
- [111] PEREIRA, J. R. D. et al. Thermal diffusivity anisotropy in calamitic-nematic lyotropic liquid crystal. *Review of Scientific Instruments*, v. 74, n. 1, p. 822, 2003.
- [112] ONO, H.; TAKEDA, K.; FUJIWARA, K. Thermal Lens Produced in a Nematic Liquid Crystal. *Applied Spectroscopy*, v. 49, n. 8, p. 1189, 1995.
- [113] FUH, Y. G.; CODE, R. F. Relaxation of thermal lenses in a liquid crystal film. *Can. J. Phys.*, v. 63, p. 282, 1985.
- [114] ROHLING, J. H. et al. Thermal lens temperature scanning for quantitative measurements in complex fluids. *Braz. J. Phys.*, v. 32, n. 2B, p. 575, 2002.
- [115] PEREIRA, J. R. D. et al. Temperature dependence of the refractive index near the reentrant-isotropic-calamitic-nematic phase transition. *Phys. Rev. E*, v. 64, p. 021701, 2001.

- [116] CUPPO, F. L. S.; NETO, A. M. F.; GOMEZ, S. L. Thermal-lens model compared with the Sheik- Bahae formalism in interpreting Z-scan experiments on lyotropic liquid crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 19, n. 6, p. 1342, 2002.
- [117] PEREIRA, J. R. D. et al. Inversion in the change of the refractive index and memory effect near the nematic-isotropic phase transition in a lyotropic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, v. 61, n. 5, p. 5410, 2000.
- [118] BAUMAN, D.; MORYSON, H. Guest-host interactions in dichroic dye-liquid crystal mixtures in smectic A and nemactic phases. *Journal of Molecular Structure*, v. 404, p. 113–120, 1997.
- [119] LEADBETTER, A. J.; DURRANT, J. L. A.; RUGMAN, M. The density of 4n – octyl – 4' – cyano – biphenyl (8CB). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 34, p. 231, 1976.
- [120] PALFFY-MUHORAY, P. et al. Measurements of Third Order Optical Nonlinearities of Nematic Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 207, p. 291, 1991.
- [121] LANSINK, A. G. W. Thin layer chromatography and histochemistry of Sudan Black B. *Histochemie*, v. 16, n. 1, p. 68, 1968.
- [122] JAFARI, A.; TAJALLI, H.; GHANADZADEH, A. Enhanced Optical Nonlinearities in Some Dye-Doped Nematic Liquid Crystals . *Laser Physics*, v. 16, n. 8, p. 1213, 2006.
- [123] KIM, H. et al. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *J. Appl. Phys.*, v. 86, p. 6451, 1999.
- [124] JOHNSON, N. L.; KOTZ, S.; BALAKRISHNAN, N. *Continuous univariate distributions*. 2nd. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1995.
- [125] LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3dr. ed. [S.l.]: Springer, 2006.
- [126] RATINA, B. R.; SHASHIDHAR, R. Dielectric properties of 4' – n – alkyl – 4 – cyenobiphenyls in their nemactic phase. *Pramana*, v. 6, p. 278–283, 1976.

- [127] FUJII, S. et al. Elasticity of smectic liquid crystals with focal conic domains. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 23, p. 235105, 2011.