UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS INSTITUTO DE FÍSICA

RICARDO SANTOS SILVA

# Efeitos da Adição de Nanopartículas Sobre as Propriedades Ópticas de Cristais Líquidos

Maceió - Brasil Abril - 2022 RICARDO SANTOS SILVA

# Efeitos da Adição de Nanopartículas Sobre as Propriedades Ópticas de Cristais Líquidos

Tese apresentada no Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas com o intuito para qualificação do título de Doutor em Física

Orientador: Prof. Italo M. N. de Oliveira

Maceió - Brasil Abril - 2022

### Catalogação na Fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico

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

A586e Silva, Ricardo Santos.
 Efeitos da adição de nanopartículas sobre as propriedades ópticas de cristais líquidos / Ricardo Santos Silva. – 2022.
 [124] f. : il.

Orientador: Italo M. N. de Oliveira. Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 94-101. Anexos: f. [103]-[124].

1. Nanopartículas. 2. Cristais líquidos. 3. Espectrometria óptica. 4. Efeitos ópticos. 5. Z-scan (Sistemas de varredura). I. Título.

CDU: 544.25

# Agradecimentos

Desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Prof. Dr. Italo N. de Oliveira, do Instituto de Física, por ter-me deixado fazer parte do seu grupo de pesquisa. Agradeço ainda pelo trato, correto, científico que, às vezes, não foi tão fácil durante esse tempo, mas sempre abordou as nossas reuniões de trabalho, sem nunca ter permitido que o desalento se instalasse, mesmo quando as coisas não corriam bem.

Agradeço aos meus colegas do GLAP, quero agradecer-lhes pelos momentos, por vezes, magníficos, que passamos. Agradeço o bom convívio, as boas discussões e a alegria que se instalava. Em especial, agradeço ao Raul e ao Pedro amigos com os quais compartilhei meus problemas e minhas alegrias durante esse período.

Agradecer aos meus amigos da graduação, Flavia, Andressa, Janielma, Neudes, Alberto. E um agradecimento especial aos meus irmãos, Rafael, Tasso e Wesley que sempre estiveram e estarão comigo em todos os momentos.

E, finalmente, agradecer às pessoas mais importantes da minha vida: a minha família. Aos meus pais e minha irmã, que decerto estão felizes por este momento. A Liara, minha esposa, pelo amor e companheirismo, incentivando-me permanentemente ao longo deste trabalho. Por fim, e não menos importante, agradeço às minhas duas segundas mães, minhas tias Nadiege e Ana, pelo acolhimento e oportunidade, obrigado a todos.

Isso não é o fim, não é nem o começo do fim; mas, talvez seja o fim do começo. Winston Churchill

## Resumo

O presente estudo é dedicado à investigação das propriedades ópticas não lineares de um cristal líquido dopado com nanobastões de ouro e a influência das nanopartículas de carbono  $C_{60}$  em um cristal líquido colestérico. Por meio da técnica de Z-scan, investigamos as alterações na birrefringência óptica de uma amostra homeotrópica à exposição ao laser, considerando a configuração de incidência normal e oblíqua. Nossos resultados revelam que as variações de birrefringência podem ser governadas por mecanismos físicos distintos, dependendo do ângulo relativo entre o diretor de campo distante e o vetor de onda do feixe de laser de excitação. Em particular, observamos que a dependência da posição da transmitância de campo distante exibe comportamentos diferentes conforme o ângulo de incidência é alterado, indicando que distorções na frente de onda do feixe podem estar associadas ao fenômeno da lente térmica ou uma reorientação induzida por óptica do diretor nemático. A dependência da temperatura dos coeficientes refrativos e absortivos não lineares é investigada perto da transição de fase nemática-esmética-A. Uma análise detalhada da interação entre a ordem esmética e a ressonância plasmônica é realizada, revelando assim a capacidade do cristal líquido plasmônico para ser usado em dispositivos ópticos. Também estudamos a absorção óptica não linear de um cristal líquido esmético dopado com nanobastões de ouro na presença de um campo elétrico externo. Ao usar a técnica de varredura Z na configuração de abertura totalmente aberta e incidência normal, analisamos as mudanças no coeficiente de absorção de uma amostra homeotrópica após a exposição a laser. Nossos resultados revelam que o campo elétrico pode suprimir a absorção não linear das amostras bem abaixo da temperatura de transição nemáticaesmética-A. Os efeitos do campo elétrico externo na interação entre a ordem esmética e a ressonância plasmônica são analisados. Também iniciamos os estudos sobre os efeitos da adição de nanopartículas de carbono, sobre a banda de reflexão dos cristais líquidos colestéricos, utilizando espectrometria óptica.

**Palavras-chave**: Nanopartículas, Cristais Líquidos, Espectrometria, Efeitos não Lineares, Z-scan.

# Abstract

The present study is devoted to the investigation of the nonlinear optical properties of a smectic liquid crystal doped with gold nanorods. By using Z-scan technique, we investigate the changes in the optical birefringence of a homeotropic sample upon the laser exposure, considering the configuration of normal and oblique incidence. Our results reveal that the birefringence variations may be governed by distinct physical mechanisms, depending on the relative angle between the far-field director and the wavevector of the excitation laser beam. In particular, we observe that the position dependence of the far-field transmittance exhibits different behaviors as the incidence angle is changed, indicating that distortions in the beam wavefront may be associated with the thermal lens phenomenon or an optical-induced reorientation of the nematic director. The temperature dependence of the nonlinear refractive and absortive coefficients are investigated close to the smectic-A phase transition. A detailed analysis of the interplay between smectic order and plasmon resonance is performed, thus unveiling the capability of plasmonic liquid crystal to be used in optical devices. We also studied the nonlinear optical absorption of a smectic liquid crystal doped with gold nanorods in the presence of an external electric field. By using Z-scan technique in the configuration of fully open aperture and normal incidence, we analyze the changes in the absorption coefficient of a homeotropic sample upon laser exposure. Our results reveal that the electric field may suppress the nonlinear absorption of the samples well below to smectic-A-nematic transition temperature. The effects of the external electric field on the interplay between smectic order and plasmon resonance are analyzed. We have also started studies on the effects of adding carbon nanoparticles, on the reflection band of cholesteric liquid crystals, using optical spectrometry.

 ${\bf Keywords:} Nanoparticles, \ Liquid \ crystals, \ Spectrometry, \ Nonlinear \ effects, \ Z-scan.$ 

# Conteúdo

1	Inti	Introdução 1		
	1.1	Resumo Histórico dos Cristais Líquidos	4	
	1.2	Tipos de Cristais Líquidos	6	
		1.2.1 Cristais líquidos liotrópicos	6	
		1.2.2 Cristais líquidos termotrópicos	7	
	1.3	Cristais Líquidos e Corantes	9	
	1.4	Cristais Líquidos e Nanopartículas de Ouro	12	
	1.5	Quiralidade	15	
	1.6	Aplicações de Cristais Líquidos	16	
2	Des	crição dos Cristais Líquidos Termotrópicos	18	
	2.1	Fases dos Cristais Líquidos Termotrópicos	18	
		2.1.1 Fase Nemática	19	
		2.1.2 Fase Esmética	20	
		2.1.3 Fase Colestérica	23	
	2.2	Parâmetro de Ordem Orientacional	26	
		2.2.1 Conceitos Básicos	26	
		2.2.2 Parâmetros de Ordem Escalar e Tensorial	27	
		2.2.3 Ordem de Longo e Curto alcance	29	
	2.3	Efeitos de Superfície	30	
		2.3.1 Efeitos de Superfície na Fase Colestérica	30	
		2.3.2 Efeitos de Superfície na Fase Esmética	31	
3	Pro	cessos Ópticos Não Lineares	33	
	3.1	Introdução	33	
		3.1.1 Auto-focalização e Refração não linear	35	
	3.2	Propriedades Ópticas Não Lineares em Cristais Líquidos	36	
		3.2.1 Reorientação do vetor diretor em um cristal líquido	37	
	3.3	Técnica Z-scan	40	
		3.3.1 Teoria da técnica Z-scan	44	
	3.4	Efeito térmico	52	
		3.4.1 Modelo de lente térmica	53	

	3.5	Técnic 3.5.1	ca Z-scan: Modelo Sheik-Bahae e Modelo de Lente Térmica	59 62	
4	Pre	paraçã	o das Amostras	64	
	4.1	Introd	ução	64	
	4.2	Amost	ras	64	
		4.2.1	Cristal Líquido 8CB e Pelargonato de Colesterila	64	
		4.2.2	Nanopartículas de Ouro (AuNps)	66	
		4.2.3	Fulereno	67	
	4.3	Monta	gem das Células	69	
	4.4	Apara	to Experimental	71	
		4.4.1	Medida do perfil do feixe	72	
		4.4.2	Microscopia de Luz Polarizada	74	
5	Pro tões 5.1 5.2 5.3	priedae s de Ou Introd Result Conclu	des Não Lineares de Cristais líquidos Dopados com Nanobas- uro ução	<b>77</b> 77 78 88	
6	Efeitos de Campo Elétrico Externo na Absorção Não Linear de CL Es-				
	mét	icos C	ontendo Nanobastões de Ouro	90	
	6.1	Introd	ução	90	
	6.2	Result	ados	91	
	6.3	Conclu	1Sao	93	
Re	e <mark>fer</mark> ê	ncias E	Bibliográficas	94	
7	Ane	exos		102	
8	Ane	exos		117	

# Lista de Figuras

1.1	Esquema ilustrativo do grau de ordenamento das fases sólida, líquido-cristalina	
	e líquido-isotrópica	4
1.2	Representação de Estruturas Micelares	7
1.3	Estrutura molecular simples de um Cristal Líquido.	8
1.4	Molécula de cristal líquido formando com o seu eixo maior um ângulo $\theta$ com o	
	diretor	8
1.5	Estrutura química dos corantes, (a) Alizarina, (b) Antracene, (c) Crisoidina	9
1.6	Estrutura molecular do azobenzeno.	11
1.7	Estrutura molecular do isômeros trans e cis do azobenzeno.	11
1.8	Ilustração da excitação de ressonância de plasmon de superfície para Nanobas-	
	tões	14
1.9	Modelos dos enantiômeros 2-butanol.	15
1.10	Esquema ilustrativo de um elemento de pixel(célula) de um cristal líquido nemá-	
	tico torcido	17
2.1	Representação do arranjo das moléculas de cristal líquido na fase nemática(a).	
	Microscopia de uma amostra de cristal líquido na fase nemática(b)	19
2.2	Ilustração do arranjo das moléculas de cristal líquido na fase esmética-A(a). Mi-	
	croscopia de uma amostra de cristal líquido na fase esmética-A(b). $\ldots$ .	21
2.3	Modelo geral para a fase esmética-C	22
2.4	Ilustração do arranjo das moléculas de cristal líquido na fase esmética-C(a). Em	
	(b) tem-se a microscopia de uma amostra de cristal líquido na fase esmética-C,	
	texturas do tipo Schlieren.	22
2.5	Representação do arranjo das moléculas de cristal líquido na fase esmética- $C^*(a)$ .	
	Em (b) tem-se a microscopia de uma amostra de cristal líquido na fase esmética-	
	C*, texturas do tipo Schlieren. Aqui observa-se uma rotação da ordem orienta-	
	cional de uma camada para outra, com a formação de uma hélice $\ . \ . \ . \ .$	23
2.6	Representação da fase colestérica:(a) podemos ver na ilustração o eixo helicoidal	
	na direção z. Em (b), temos a representação de um CLC em um alinhamento	
	planar. Em (c) temos uma microscopia de um CLC.	25

2.7	Sistema de coordenadas que define o parâmetro de ordem microscópico de uma molécula de cristal líquido nemático. Com i, j e k são os eixos moleculares,	
	enquanto $\hat{n}$ é o eixo que indica a direção média da molécula de cristal líquido	28
2.8	Textura planar do colestérico. No caso (a) a hélice tem o passo ideal. No caso	01
2.0	(b) o passo e imposto pelas condições de contorno.	31
2.9	nustrações dos animamentos nomeotropico e planar respectivamente. A seta com $\mathbf{n}$ é o diretor, com $\mathbf{k}$ é o eivo óptico normal ao plano das camadas	30
		52
3.1	Ilustração de um meio não linear (a) com meio $(n_2 > 0)$ de espessura L, se	
	comporta como uma lente convergente; (b) meio $(n_2 < 0)$ se assemelha a uma	
	lente divergente	36
3.2	Geometria para a interação de um feixe de laser linearmente polarizado (raio	
	extraordinario) com um filme de cristal líquido nemático alinhado homeotropi-	30
3.3	Arranio experimental da técnica de varredura Z	41
3.4	Ilustração de um feixe gaussiano como resultado de uma interação com uma	
	amostra com um índice de refração não linear (a). Curvas típicas de varredura	
	Z para o índice de refração positivo e negativo(b). $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	42
3.5	Curvas típicas de var redura Z para absorção não linear positiva e negativa $\ .$ $\ .$	43
3.6	Representação esquemática da interação do feixe gaussiano com a amostra. As	
0.7	letras e numeração correspondem às do texto.	44
3.7	Geometria do experimento e parâmetros que aparecem na integral de difração.	55
0.0	Configuração que mostra a diferença do caminno optico e a distribuição de fase	57
3.9	Gráfico que mostra a transmitância normalizada obtida para o efeito $n_2$ no mo-	01
	delo Sheik-Bahae(a). Efeito puramente térmico no modelo de lentes térmicas	
	(b)	61
3.10	Esquema da configuração experimental da técnica de Z-scan resolvida no tempo .	62
3.11	Ilustração da transmitância observada por um osciloscópio para $n_2 < 0. \ldots$	63
4.1	Estrutura tridimensional das moléculas do Cristal Lìquido 8CB $4 - octil - 4^{\circ} -$	
	cianobenil. Representando em cores diferentes os átomos de nitrogênio (em azul),	
	carbono (em cinza) e hidrogênio (em branco)	65
4.2	Espectro de Absorção do 8CB 4 – $octil$ – 4' – $cianobenil$	65
4.3	Estrutura do Cristal Lìquido pelargonato de colesterila ( $cholest - 5 - ene - 3 - $	
	$\beta - yl, nonanoate$ ). Representando em cores diferentes os átomos de oxigênio	
	(em vermelho), carbono (em cinza) e hidrogênio (em branco)	66
4.4	Representação plana do Cristal Líquido Pelargonato de Colesterila ( $cholest - 5 - cno - 2 - \beta - cl - nomenente$ )	66
4.5	ene - 3 - p - yl, nonanoule). Microscopia Eletrônica de Trasmissão dos Nanobastões de Ouro	67
4.6	Estrutura do Fulereno.	68
4.7	Espectro de absorção do cristal líquido colestérico dopado com $0,1\%$ em massa	50
	de fulereno $C_{60}$ .	68
4.8	Il ustração da montagem de uma célula do cristal líquido . $\ldots$ . $\ldots$ . $\ldots$ .	70
4.9	Representação do aparato de var redura Z resolvido no tempo $\ \ . \ . \ . \ . \ .$	72

4.10	Ilustração da cintura de um feixe gaussiano	73
4.11	Medida da cintura do feixe	74
4.12	Microscópio de Luz Polarizada	75
4.13	Ilustração de uma configuração básica usada na microscopia de luz polarizada. $% \left( {{{\bf{n}}_{{\rm{s}}}}} \right)$	76
5.1	Espectros de extinção de uma amostra homeotrópica de 8CB contendo nano- bastões de ouro. Observe que as bandas de plasmon transversais e longitudinais são altamente sensíveis à temperatura da amostra, indicando que a ordem ne- mática e esmética desempenham um papel importante no alinhamento médio de partículas hospedeiras anisotrópicas. A inserção mostra uma imagem TEM dos	
5.2	nanobastoes de ouro dispersos no nospedeiro de cristal líquido	80
	são governadas por diferentes mecanismos físicos.	81
5.3	Dependência da temperatura com o índice de refração não linear, $n_2$ , para uma amostra homeotrópica de 8CB contendo nanobastões de ouro. A linha tracejada	
	é mostrada para orientar. Observe que o índice de refração não linear exibe um	0.0
5.4	aumento pronunciado na vizinhança da transição de fase nematica-esmetica-A. Transmitância de varredura Z normalizada de nanobastões de ouro dopados com 8CB em diferentes temperaturas: $T = 302K$ (círculos cinza) e $T = 305 K$ (quadrados vermelhos). As medições de varredura Z foram realizadas na configuração de uma abertura totalmente aberta. As linhas azul e vermelha correspondem aos	83
	melhores ajustes usando a Eq.3.111.	84
5.5	Dependência da temperatura do coeficiente de absorção não linear, $\beta$ , de amostras homeotrópicas de 8CB dopadas com nanobastões de ouro. A linha tracejada é mostrada para orientar os olhos. Observe que o coeficiente de absorção não linear tende a um valor constante bem abaixo da temperatura de transição nemática- esmética-A, refletindo o grau de ordenação dos nanobastões dentro do hospedeiro	
	esmético conforme a temperatura é reduzida.	85
5.6	A dependência da posição da transmitância normalizada de campo distante de uma amostra 8CB homeotrópica contendo nanobastões de ouro, para medições de varredura Z realizadas na configuração de abertura totalmente aberta (S = 1). Diferentes valores do campo elétrico são considerados: $V = 0V$ (E = 0), 1V (E = $1 \times 10^{-2}V/cm$ ), 2V (E = $2 \times 10^{-2}V/cm$ ) V = 4V (E = $4 \times 10^{-2}V/cm$ ). As linhas sólidas e tracejadas correspondem às curvas de melhor ajuste usando a Eq.6.1. Observe que o campo elétrico tende a suprimir o fenômeno de absorção não linear, indicando que o alinhamento médio dos nanobastões de ouro é perturbado pelo	
	campo externo.	87

# Lista de Abreviaturas

ENLS	Equação Não Linear de Schrödinger
$\operatorname{CL}$	Cristais Líquidos
LCD	Liquid Crystal Display
RPS	Ressonância de Plasmon de Superfície
RPL	Ressonância de Plamons Longitudinal
RPT	Ressonância de Plamons Transversal
CLC	Cristais Líquidos Colestéricos
He-Ne	Hélio-Neônio

# $\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix}$

# Introdução

Os cristais líquidos representam uma área científica dinâmica, diretamente implícita nas principais tecnologias como nanotecnologias, domínio aeroespacial, microeletrônica e biologia molecular entre outras. Por cerca de 130 anos, os cristais líquidos têm sido objeto de estudo para ciências fundamentais e em muitos campos de pesquisa, como química, física, medicina e engenharia, o que contribuiu para o progresso na ciência dos materiais e para aplicações inovadoras. Além disso, como resultado do desenvolvimento recente de métodos sintéticos avançados e técnicas de caracterização, foram destacados os compostos líquidos cristalinos nano estruturados que exibem propriedades especiais de ordenamento e atribuição de novas funções, como efeitos eletro-ópticos, cromismo (processo que induz uma mudança reversível nas cores de compostos), sensoriamento ou modelagem. Comparados a outros materiais de estado sólido, os cristais líquidos apresentam atributos únicos, porque respondem facilmente a estímulos externos, como de superfícies, luz, calor, força mecânica ou campos elétricos e magnéticos. Assim, o entendimento da relação entre estruturas químicas de compostos líquidos cristalinos e suas funções específicas está se tornando mais importante [2].

Para entender o significado desses novos estados da matéria, pode ser útil relembrar primeiro a distinção entre um cristal e um líquido. Em um cristal, as moléculas ou grupos de moléculas, são empilhados regularmente. Os centros de gravidade dos vários grupos estão localizados em uma rede tridimensional periódica. No líquido, os centros de gravidade não são ordenados nesse sentido. Esses dois estados da matéria diferem mais obviamente por suas propriedades mecânicas; um líquido flui. Mais fundamentalmente, um cristal é definido pelo fato de que, se um padrão estiver localizado no ponto  $\vec{x}_0$ , a probabilidade  $\rho$  de encontrar um padrão equivalente no ponto  $\vec{x} = \vec{x}_0 + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  $(n_i$  é um número inteiro e  $\vec{a}_i$  são vetores de base, onde i= 1,2,3) permanecendo finita quando  $|\vec{x} - \vec{x}_0| \to \infty[3]$ . Portanto;

$$\lim_{|\vec{x}-\vec{x}'|\to\infty} \langle \rho(\vec{x})\rho(\vec{x}')\rangle = \vec{F}(\vec{x}-\vec{x}')$$
(1.1)

onde a relação  $\langle \rho(\vec{x})\rho(\vec{x})\rangle$  é a função de correlação densidade-densidade e  $\vec{F}(\vec{x}-\vec{x})$  é a função periódica do vetor de base  $\vec{a}_i$ .

Para um líquido isotrópico pode-se fazer a mesma análise de forma semelhante. Ao localizar uma molécula num ponto  $\vec{x}_0$ , não é possível expressar a probabilidade para localizar uma outra molécula, em um ponto  $\vec{x}$  distante de  $\vec{x}_0$ , exceto através da densidade média de partículas  $\bar{\rho}$ . Portanto;

$$\lim_{|\vec{x}-\vec{x},|\to\infty} \langle \rho(\vec{x})\rho(\vec{x})\rangle \simeq \bar{\rho}^2 \tag{1.2}$$

Podemos agora definir o que são os cristais líquidos. São sistemas nos quais existe uma ordem semelhante a um líquido, pelo menos em uma direção do espaço e que está presente algum grau de anisotropia, ou seja, a função de correlação densidade-densidade não depende apenas no módulo  $|\vec{x} - \vec{x}|$ , mas também da orientação de x - x em relação aos eixos definidos. Isso quer dizer que, não impondo ordem posicional (correspondente obviamente a um líquido), mas se a função correlação é anisotrópica, este não é um líquido isotrópico é na verdade um cristal líquido na fase nemática. Impondo ordem posicional em uma ou duas dimensões, o sistema pode ser visto como um conjunto de camadas líquidas bidimensionais, sobreposta uma sobre a outra com um espaçamento bem definido, chamados de cristais líquidos na fase esmética.

Cristais líquidos são por excelência materiais que apresentam várias fases distintas, entre a fase sólida cristalina e a fase líquida isotrópica [3]. Essas fases intermediárias ou mesofases não apresentam apenas propriedades típicas de um sólido cristalino, como ordem posicional e orientacional, como anisotropia de propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, mas também apresentam as propriedades características de um líquido viscoso comum, como fluidez, e propriedades mecânicas como a elasticidade. Consequentemente, os compostos que apresentam mesofases têm propriedades de simetria intermediária, entre um líquido isotrópico e um sólido cristalino; portanto, a natureza viscoelástica pode ser atribuída aos cristais líquidos. Geralmente, os cristais líquidos são moléculas de forma alongada, que são mais ou menos paralelas entre si nas mesofases, contribuindo para propriedades físicas anisotrópicas. Essas propriedades associadas à sua natureza viscoelástica induzem nos cristais líquidos a capacidade de responder facilmente os estímulos externos e alterar sua configuração [4].

Dependendo das condições em que as mesofases surgem, os cristais líquidos podem ser classificados em duas classes: liotrópica e termotrópica. Os cristais líquidos termotrópicos podem ser obtidos por aquecimento de um sólido cristalino ou por resfriamento de um líquido isotrópico. No caso de cristais líquidos termotrópicos, quando o estado cristalino é aquecido, a ordenação posicional das moléculas desaparece, mas não a orientacional; portanto, a fase ordenada resultante flui como um líquido e ainda tem as propriedades anisotrópicas de um cristal. Após um aquecimento adicional, essa estrutura intermediária ou mesofase perde também a ordem de orientação e se transforma em líquido. Ao contrário dos cristais líquidos termotrópicos, os cristais líquidos liotrópicos são obtidos pela dissolução do mesogênio anfifílico em um solvente adequado, para uma concentração específica. Na figura 1.1, mostramos o ordenamento das moléculas com as transições de fase, efeito originado devido o aumento da temperatura. Com base na diferente geometria dos constituintes, as moléculas líquidas cristalinas foram classificadas em moléculas calamíticas ou em forma de bastonete (moléculas alongadas), discóticas (moléculas em forma de disco) e moléculas em forma de núcleo curvado ou banana. Outra classificação foi baseada na simetria de fases, que muda durante as transições de fase. Além disso, a simetria das fases visa a organização molecular nas fases e determina as propriedades físicas dos cristais líquidos [5].

A maioria dos cristais líquidos são moléculas orgânicas compostas por sistemas conjugados  $\pi$  e cadeias alquil flexíveis ligadas a eles. Embora as unidades conjugadas mantenham a ordem, elas apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que limita o processamento em dispositivos optoeletrônico. A fixação de cadeias alquílicas reduz os pontos de fusão e aumenta a solubilidade, enquanto protege as unidades conjugadas da agressão ao oxigênio. Portanto, a razão entre as interações de Van der Waals, das cadeias alquil, e as interações  $\pi - \pi$  das unidades conjugadas, resulta na modulação dos estados físicos e nas propriedades optoeletrônicas dos cristais líquidos [6].

Enquanto as pequenas moléculas orgânicas de cristal líquido calamítico foram usadas em dispositivos de LCD e moléculas líquidas cristalinas discóticas conjugadas com  $\pi$ , provaram ser adequadas para o transporte de elétrons e fotoluminescência. Os cristais líquidos não convencionais supramoleculares baseados em interações covalentes e sistemas poliméricos são usados para fibras de alta resistência, encapsulamento de circuitos microeletrônicos, atuadores e energia fotovoltaica. Além disso, a combinação entre nanopartículas e cristais líquidos, promovem a automontagem em estruturas periódicas bem definidas que representa outro domínio de pesquisa, que está lidando com a melhoria das características eletro-ópticas em dispositivos[7].

Figura 1.1: Esquema ilustrativo do grau de ordenamento das fases sólida, líquido-cristalina e líquido-isotrópica



Fonte: Autor, 2022.

## 1.1 Resumo Histórico dos Cristais Líquidos

As primeiras observações dos cristais líquidos foram em 1850, com o químico Wilhelm Heinrich Heintz, relatando que a estearina derreteu de um sólido para um líquido turvo a 52°C e mudou a 58°C para um opaco e a 62,5°C para um líquido transparente. O químico não soube explicar essas mudanças. Após algumas décadas, os estudos dos cristais líquidos tiveram um grande avanço a partir do ano de 1888, sendo o principal responsável pelas primeiras pesquisas Friedrich Reinitzer, botânico austríaco de 30 anos que trabalhava na Universidade de Praga. Inicialmente, seu trabalho era extrair colesterol de vegetais, a fim de determinar a sua fórmula química. Friedrich Reinitzer examinava as propriedades físico-químicas de vários derivados do colesterol. A maioria dos seus resultados não é de interesse particular em um contexto de cristais líquidos [3]. No entanto quando estava estudando o benzoato de colesteríla, encontrou dois pontos de fusão. O primeiro ocorria em 145,5 °C, no qual a substância derretia acentuadamente para formar uma massa fundida, opaca e turva em vez de um produto fundido claro como habitual. Uma vez que o composto sólido passou a ser um líquido turvo, ele supôs que existia algum tipo de ordem mesmo no estado fundido. Além disso, Reinitzer observou que a opacidade desaparecia a uma temperatura mais elevada e o material novamente mudava para um líquido claro e transparente em 178,5 °C [8].

Com muitas questões em aberto e sem saber como descrever as transições apresentadas pelo composto, Reinitzer decidiu procurar Otto Lehmann, um cristalográfico bem conhecido da época. A expectativa de Reinitzer com as medidas de microscopia de luz polarizada, era conseguir descobrir sobre o que realmente estava acontecendo com aqueles materiais. No entanto, Reinitzer não prosseguiu com a pesquisa cabendo a Lehmann continuar à desenvolver o conhecimento sobre tais fenômenos. Ele começou um estudo sistemático, cujo o primeiro material foi o benzoato de colesterolila e depois compostos relacionados, que apresentaram o fenômeno de dupla fusão. Logo foi capaz de fazer observações com luz polarizada usando um microscópio equipado com um controlador de temperatura. Quando Lehmann observou a fase turva intermediária, reconheceu que ela era birrefringente e sendo assim anisotrópica, então essa fase intermediária turva claramente mantinha o fluxo continuo, mas outras características sob o microscópio convenciam Lehmann que estava lidando com um sólido [9].No decorrer da pesquisa foi identificado que o líquido turvo tinha todos os atributos de um cristal e também de um líquido, mostrando que as propriedades das fases líquida e cristalina poderiam de fato coexistir [9].

O trabalho de Lehmann foi significativamente expandido pelo químico alemão Daniel Vorlander, que havia sintetizado a maioria dos cristais líquidos conhecidos desde o início do século vinte até sua aposentadoria em 1935. Daniel Vorlander foi o primeiro a descobrir um grande número de substâncias que podiam existir na nova fase, desde que satisfazessem a condição de serem formados por moléculas extraordinariamente longas e lineares, em que os anéis de benzeno só permitiam uma posição para-, proibindo orto ou meta-isômeros. [10].

Já em meados de 1922, o mineralogista francês Georges Friedel publicou em um trabalho contendo mais de duzentas páginas, no qual estabelecia grande parte das mesofases dos cristais líquidos [11]. Os primeiros trabalhos teóricos voltados a descrição das propriedades físicas dos cristais líquidos foi desenvolvido por Carl Oseen e F.C. Frank entre os anos 1920 e 1958, em que descrevem as propriedades elásticas dos cristais líquidos usando o que hoje é conhecido teoria elástica de Frank-Oseen. No ano de 1942, V. Tsevtkov introduzia um novo parâmetro de ordem para descrever a fase nemática, relacionando a birrefringência dos cristais líquidos à anisotropia na estrutura molecular dos compostos líquido-cristalinos [12].

O químico americano Glenn Brown publicou no ano de 1957, um trabalho de revisão sobre as fases líquido cristalinas. Brown é também o responsável pela organização da primeira conferência internacional de cristais líquidos e também em 1965 foi ele quem fundou o Instituto de Cristais Líquidos na Universidade de Kent (Liquid Crystal Institute - KSU) nos Estados Unidos [13, 14]. Em 1961, Wilhelm Maier e Alfred Saupe dois físicos alemães formularam pela primeira vez uma teoria microscópica que relaciona as características moleculares com as fases líquido cristalinas [15, 16].

De Gennes expandiu a teoria de Landau de transições de fase em cristais líquidos. Ele recebeu o prêmio Nobel em 1991 por sua contribuição ao entendimento de cristais e polímeros líquidos. A teoria de Landau - de Gennes, que fornece uma descrição fenomenológica da ordem molecular em várias fases do cristal líquido, transições entre elas e propriedades elásticas e hidrodinâmicas, provou ser extremamente bem sucedida. A versatilidade dos cristais líquidos fazem com que as pesquisas destes materiais atinja diversas áreas da física, engenharia, e química. Induzida por suas aplicações em novos e melhores mostradores. As pesquisas de cristais líquidos têm crescido exponencialmente no decorrer dos anos e atualmente têm desempenhado um papel de destaque na evolução do mercado tecnológico.

## 1.2 Tipos de Cristais Líquidos

Os cristais líquidos são materiais que além das fases sólida cristalina e líquido isotrópica, também apresentam as fases intermediárias que fluem como líquidos e ainda têm algumas propriedades físicas com características dos cristais. Estes materiais que apresentam essas fases incomuns são frequentemente chamados de mesógenos, enquanto que as várias fases em que podem existir são denominadas mesofases. Os mais conhecidos e amplamente estudados são os cristais líquidos termotrópicos, poliméricos e liotrópicos. Estes materiais apresentam propriedades líquido cristalinas em função de diferentes parâmetros físicos [17].

#### 1.2.1 Cristais líquidos liotrópicos

Soluções biomoleculares, tais como proteínas, são soluções suficientemente concentradas de tensoativos que podem formar outra classe interessante de cristais líquidos. Uma vez que o comportamento da fase é mais facilmente induzida por alterações na concentração, embora ainda a temperatura é uma variável importante estes são referidos cristais líquidos liotrópicos [18].

Os cristais líquidos liotrópicos são obtidos quando uma concentração apropriada de um material anfifílico é dissolvido em solventes polares. Moléculas anfifílicas se caracterizam por apresentarem uma parte hidrofílica que interagem fortemente com água e uma cauda hidrofóbica que é insolúvel em água. Exemplos de compostos anfifílicos são os sabões, detergentes e lipídios. Na figura 1.2a, mostramos a estrutura de uma molécula de dodecilsulfato de sódio que tem tais características. Nos cristais líquidos liotrópicos, a concentração do soluto anfifílico é a variável mais importante e a que podemos controlar para a existência de fases líquido-cristalinas. Há um grande número de fases que podem ser observadas em sistemas anfifílicos, quando a composição e a temperatura do sistema são alteradas.



Figura 1.2: Representação de Estruturas Micelares

Fonte:(a) Autor, 2022, (b)[19],(c)[20],(d)[21].

Na fase viscosa as camadas são dobradas para formar unidades esféricas, as cabeças polares situadas na superfície da esfera enquanto as cadeias de hidrocarbonetos preenchem o interior. As unidades esféricas formam um arranjo cúbico centrado no corpo, a água ocupando o espaço entre as unidades, figura 1.2b. Na fase lamelar, a água é ensanduichada entre as cabeças polares das camadas adjacentes , enquanto as caudas de hidrocarbonetos desordenadas, estão em um ambiente não polar figura 1.2c. As unidades cilíndricas de comprimento indefinido são dispostas paralelamente umas às outras em um arranjo hexagonal figura 1.2d[22].

#### 1.2.2 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são aqueles em que as mesofases são observadas exclusivamente pela variação de temperatura do composto [23]. A estrutura química específica de uma molécula de um cristal líquido termotrópico é mostrada na figura 1.3, onde apresentam dois grupos cíclicos, que podem ser aromáticos ou ser do tipo ciclohexano. Estes grupos são conectados por uma cadeia rígida, que é responsável pela parte rígida da amostra. Há, ainda a presença de duas cadeias flexíveis nas extremidades, conectadas à parte central rígida da molécula. Tais cadeias são responsáveis pela variadade de mesofases que um composto pode apresentar, enquanto a parte rígida é responsável pela anisotropía nas propriedades elétricas, mecânicas e termodinâmicas das mesofases.

As fases líquido-cristalinas de compostos termotrópicos se caracterizam por apresentar uma ordem orientacional de longo alcance, no qual as moléculas tendem a alinhar-se em média ao longo de uma direção preferencial, definido por um vetor unitário,  $\mathbf{n}$ , denominado de vetor diretor. Na figura 1.4, é mostrado a orientação relativa entre a direção do eixo maior da molécula e o vetor diretor.



Figura 1.3: Estrutura molecular simples de um Cristal Líquido.



Figura 1.4: Molécula de cristal líquido formando com o seu eixo maior um ângulo  $\theta$  com o diretor.



Fonte: Autor, 2022.

Os cristais líquidos termotrópicos são os mais comuns e são também os mais estudados por apresentarem propriedades ópticas lineares e não lineares intrigantes. Além de serem formados por moléculas em formato de bastão, chamadas de calamíticas. Os cristais líquidos termotrópicos pode ser formados por moléculas em formato de disco ou bumerangue. Existem três tipos principais de mesofases apresentadas por cristais líquidos termotrópicos: nemática, esmética e colestérica. Mais adiante vamos discutir melhor sobre cada uma dessas classes separadamente.

## 1.3 Cristais Líquidos e Corantes

Os corante são todos os compostos que alteram a cor de outra substância ao qual tenha sido adicionado. Desde a pré-história os corantes naturais vêm sendo utilizados, como em pinturas [24].

O primeiro corante foi produzido em 1856, por William Henry Perkin [24]. Desde então, houve um grande avanço na produção de novos corantes, não apenas como função de colorir, mas com propriedades e aplicações específicas, tais como na impressão por jato de tinta, armazenamento de dados, mostradores digitais, entre outros.

A classificação dos corantes depende da sua estrutura química ou do método de fixação à fibra têxtil. A classificação devido a estrutura química, pode ser feita através do grupo cromóforo, que é responsável pela cor. Sendo assim, temos as seguintes classificações para esse grupo: corantes azoicos (grupo cromógrafo azo, corresponde a estrutura -N = N-), corantes nitrados e nitrosados (grupo cromógrafo  $-NO_2$  ou -NO), corantes antraquinônicos (derivados da antraquinona)[24]. Uma característica estrutural comum aos corantes é a presença de anéis benzeno. Na figura 1.5 temos ilustrado exemplos da estrutura química de alguns corantes.

Figura 1.5: Estrutura química dos corantes, (a) Alizarina, (b) Antracene, (c) Crisoidina.



Fonte: Autor, 2022.

Nos últimos anos, os cristais líquidos causaram um impacto significativo comercialmente, como resultado de sua aplicação em dispositivos eletro-ópticos, como relógios digitais, calculadoras e painéis, por exemplo em carros e aviões. As principais razões para o sucesso dessas telas são seu apelo visual e, mais importante, seu baixo consumo de energia, o que resulta em uma longevidade das bateria para as unidades portáteis [25].

Monitores de cristais líquidos desprovidos de corantes apresentam defeitos em vários aspectos. Por exemplo, o contraste da cor, o ângulo de visão é limitado, isto é, o mostrador é apenas visível quando a face do mostrador é vista obliquamente [25].

A incorporação dos corantes adequados em um cristal líquido supera as desvantagens descritas acima. Assim, toda uma gama de contrastes de cores altamente desejáveis é possível. Infelizmente, por causa de critérios que devem ser atendidos, apenas alguns dos enormes números de corantes comercialmente disponíveis são úteis em telas de cristais líquidos. Os corantes para monitores de cristais líquidos devem ser não-iônicos, solúveis em cristais líquidos, altamente puro (isto não é uma característica regular da maioria dos corantes comerciais), ter um parâmetro de ordem alto, e produzir viscosidade correta para uma taxa de resposta rápida [25].

O parâmetro de ordem de um corante é uma medida de quão perfeitamente uma molécula de corante se alinha com as moléculas de cristais líquidos. Este parâmetro é medido em uma escala de 0 a 1, onde 0 indica ausência de alinhamento e 1 significa alinhamento perfeito. Idealmente, um corante deve ter um parâmetro de ordem 1, pois isso proporciona o melhor contraste entre os estados "on-off"dos dispositivos de cristal líquido. Os estados "on-off" de um cristal líquido são induzidos pela presença ou ausência de um campo elétrico que pode ser aplicado. Isto, naturalmente permite que as informações desejadas sejam exibidas. Em um estado onde as moléculas de cristal líquido, do tipo bastão, são alinhadas paralelamente as superfícies do dispositivo de cristal líquido, enquanto que no outro estado elas estão alinhados ortogonalmente as superfícies do eletrodo [25]. O tipo de cristais líquidos e a natureza das superfícies dos eletrodos determinam se o estado "on" corresponde a um alinhamento paralelo ou ortogonal das moléculas. Isso significa que as moléculas sofrem uma rotação de 90° do eixo x para o eixo y (ou vice-versa). Portanto, se uma molécula de corante estiver perfeitamente alinhada, ela também sofrerá uma mudança correspondente na direção. Como os corantes utilizados nos cristais líquidos têm seus dipolos de transição orientados em apenas uma direção, a luz é absorvida apenas em um dos estados, on ou off, ou seja, quando o dipolo de transição do corante fica perpendicular à direção de propagação do fonte de luz.

Alguns corantes orgânicos, especificamente os azoaromáticos, apresentam grande atenção devido as suas propriedades físicas. Graças a sua estrutura química, representada na figura 1.6, este tipo de corante pode ter sua forma geométrica alterada a partir da exposição de ondas eletromagnéticas. Os azocorantes constituem a maior e mais importante classe dos corantes orgânicos sintéticos usados na indústria textil.



Figura 1.6: Estrutura molecular do azobenzeno.

Fonte: Autor, 2022.

Os azocorantes apresentam duas conformações geométricas distintas: trans e cis. Uma característica interessante e amplamente estudada das moléculas azoaromáticas é a capacidade de isomerização que ocorrem devido às transições eletrônicas do grupo azo [26]. Isômeros são compostos que apresentam a mesma fórmula molecular porém com formas estruturais diferentes, o que os confere propriedades diferentes.

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 1.8 apresenta um esquema dos isômeros trans e cis da molécula do azobenzeno.





Fonte: Autor, 2022.

No momento em que luz incide sobre a molécula azoaromática, o fóton absorvido excita a molécula transformando a ligação  $\pi$  entre os átomos de nitrogênio em ligação  $\pi^*$ . 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 [27].

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  $\pi \longrightarrow \pi^*$ , desfazendo temporariamente a ligação  $\pi$  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  $\sigma$  entre os átomos de nitrogênio. No segundo caso, via inversão a transição de um elétron n para o orbital antiligante,  $\pi^*$ , gera uma re-hibridização do orbital sp possibilitando a isomerização [28].

O processo de reorientação óptica em cristais líquidos origina-se da interação entre o campo óptico e a polarização induzida, resultando em um torque óptico aplicado no diretor do cristal líquido. Em 1990, descobriu-se que a presença de uma pequena quantidade, geralmente inferior a 1% em peso, de corantes em um hospedeiro nemático aumenta a reorientação consideravelmente [29], enquanto outros parâmetros físicos, como índice de refração e constantes elásticas permanecem quase que inalteradas. O efeito é devido à presença de um torque extra, que às vezes é maior do que o torque óptico no sistema. Esse torque adicional foi então denominado, torque induzido por corante. Um modelo molecular descrevendo a origem microscópica deste torque induzido pelo corante foi proposto por Jánossy,[30, 31] e posteriormente estendido por Marrucci e colaboradores [32].

## 1.4 Cristais Líquidos e Nanopartículas de Ouro

Nos últimos anos, desenvolvimentos na fabricação de nanomateriais criaram enormes expectativas para a aplicação em dispositivos de alta tecnologia. Por sua própria natureza a nanotecnologia é de imenso interesse acadêmico e industrial, pois envolve a criação e exploração de materiais com características estruturais com pelo menos uma dimensão limitada de 1 a 100 nm. As propriedades dos materiais com dimensões nanométricas diferem significativamente daquelas com dimensões maiores. O controle adequado das propriedades das estruturas em escala nanométrica permitirá novos produtos com ganho tecnológico. Atualmente um dos principais desafios da nanotecnologia é descobrir novos métodos para a montagem confiável de blocos de construção em nanoescala em materiais funcionais. Um foco da pesquisa atual em todo o mundo é projetar nanomateriais capazes de se auto-montar em estruturas maiores e organizadas [33].

Os materiais líquidos cristalinos aparecem como candidatos perfeitos para a síntese e a auto-montagem de materiais em nanoescala, pois o estado líquido cristalino apresenta ordenamento molecular em nanoescala. Compostos por moléculas anisotrópicas, cristais líquidos respondem a campos externos e interagem com as superfícies influenciando sua estrutura e propriedades.

Os conceitos de ordem orientacional e movimento molecular coletivo são reconhecidos na biociência, servindo como modelo para membranas celulares. Além disso, os cristais líquidos têm amplo uso em displays de informações, sensores, displays flexíveis e estruturas de gap de banda fotônica, bem como em elementos ópticos como lentes controláveis e lasers. A tecnologia envolvendo os cristais líquidos estão atravessando as fronteiras de muitas disciplinas científicas fundamentais e já deram contribuições muito importantes à nanociência [33].

As nanopartículas metálicas têm propriedades ópticas partículares que são significativamente diferentes das observados em metais maiores. Quando a luz incidente interage com as nanopartículas metálicas o campo eletromagnético da luz induz uma oscilação coletiva dos elétrons de condução da superfície dos nanometais em ressonância com a frequência da luz, em um fenômeno conhecido como ressonância de plasmon de superfície(RPS). O campo elétrico da luz interage com os elétrons livres nas nanopartículas levando a uma separação de carga entre os elétrons livres e o núcleo iônico do metal e, por sua vez, a repulsão de Coulomb entre os elétrons livres que atuam como força restauradora empurra os elétrons livres para se moverem na direção oposta, o que resulta na oscilação coletiva de elétrons ou, em outras palavras, na excitação da ressonância de plásmon de superfície. A ocorrência da RPS também resulta em uma forte absorção de luz. Os nanometais de diferentes tamanhos, formas e materiais apresentam propriedades de absorção diferentes, e portanto, pode exibir cores diferentes. Na figura 1.8(a) observamos ilustração de nanobastões com duas bandas de absorção que está evidente na figura 1.8(b) onde temos o espectro de absorbância. A curva com maior pico corresponde a ressonância de plamons longitudinal (RPL) e a com menor pico a ressonância de plasmon transversal (RPT) que correspondem à oscilação de elétrons ao longo dos eixos longo e curto dos nanobastões respectivamente [34].

O campo elétrico (E) da luz incidente (propagação ao longo da direção K) induz uma oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução em relação ao núcleo metálico carregado positivamente. Esta oscilação dipolar é ressonante com a luz de frequência específica que depende do tamanho e forma das nanopartículas. Nanobastões de ouro mostram duas bandas RPS:(i) uma banda na região do infravermelho próximo correspondente a oscilação dos elétrons ao longo do eixo maior dos nanobastões. Esta banda é denominada de banda de plasmon longitudinal; (ii) uma outra banda localizada na região visível correspondente a oscilações dos elétrons ao longo do eixo curto, chamada de banda de plasmon transversal. Essas bandas de plasmons de superfície são dependentes do tamanho e da forma das nanopartículas, bem como das propriedades dielétricas do material[35, 36].



Figura 1.8: Ilustração da excitação de ressonância de plasmon de superfície para Nanobastões.

Fonte: (a) [34], (b)Autor, 2022.

No que diz respeito à aplicação de campos externos, as nanopartículas de ouro anisotrópicas podem ser alinhadas e controlada pela luz. Camadas de fotoalinhamento definem as condições de contorno para o diretor na superfície do coloide, sendo sensíveis à polarização da luz incidente. A variação na direção preferêncial do vetor diretor faz com que as nanopartículas anisotrópicas se alinhem para minimizar as deformações elásticas. Desta forma, é possível gerar regiões na amostra onde as diferentes bandas de ressonância de plasmons de superfície podem ser excitadas de forma distinta. Por exemplo, as bandas de plasmons transversais e longitudinais dos nanobastões de ouro podem ser excitadas seletivamente, controlando a orientação relativa entre o vetor diretor e a polarização linear da luz incidente. Quando visto em luz branca polarizada, as regiões com diferentes direções do vetor diretor exibem cores diferentes devido à excitação seletiva dos modos de plasmons de superfície [37].

Atualmente pesquisas em cristais líquidos têm evoluído para o desenvolvimento de sistemas híbridos contendo misturas com pequenas nanopartículas com intuito, por exemplo, de uma resposta não linear forte [38].

As nanopartículas de ouro podem ser facilmente sintetizadas em diferentes solventes orgânicos com controle preciso do seu tamanho, forma e superfície de revestimento. Como resultado elas podem servir como um dopante modelo para estudos ópticos-eletrônicos [39].

Cristais líquidos dopados com nanoparticulas apresentam um espectro de absorção óptico caracterizado por uma ampla ressonância de plasmon de superfície deslocada para o vermelho, o que neste caso pode ser explicado pela formação dos agregados das nanopartículas. A variação na magnitude do índice de refração não linear $(n_2)$  para baixas concentrações de nanopartículas ou pequenos aglomerados pode estar associado a diferentes fatores, tais como modificações no coeficiente termo-óptica, na condutividade térmica e na absorção não linear [40].

## 1.5 Quiralidade

Em 1848, Louis Pasteur notou que o sal de ácido tartárico forma dois tipos de cristais, cada um sendo a imagem espelhada do outro. Depois de separar os dois tipos e preparar duas soluções ele descobriu que uma solução gira o plano da luz linearmente polarizada no sentido horário, e a outra no sentido anti-horário. Essa observação da atividade óptica foi um marco na investigação das propriedades de simetria e, em particular da quiralidade na natureza. Objetos quirais são objetos que apresentam rotações e translações, quando observada a sua imagem em um espelho. No entanto, o aparecimento da quiralidade não se restringe a objetos. A existência ou falta de quiralidade também é uma característica importante das moléculas e partículas elementares. Teoricamente, pode-se esperar que objetos quirais de lado oposto tenha a mesma energia, e encontrado na natureza com igual probabilidade[41].

As mãos humanas talvez seja o exemplo mais simples de quiralidade: a mão esquerda é uma imagem espelhada não sobreposta da mão direita. Essa diferença de simetria se torna óbvia se alguém tentar sacudir a mão direita de uma pessoa com a mão esquerda, ou se a luva esquerda for colocada na mão direita. A palavra quiral vem da palavra grega cheir, que significa mão. Em química, a quiralidade geralmente se refere a moléculas. A molécula quiral é um tipo de molécula que não tem um plano interno de simetria e apresenta uma imagem espelhada não sobreposta. Duas imagens espelhadas de uma molécula quiral são chamadas de enantiômeros ou isômeros ópticos. Os enantiômeros ocorrem apenas com os compostos cujas moléculas são quirais [42].

A quiralidade das moléculas pode ser demonstrada com compostos relativamente simples. Considere, por exemplo, 2-butanol figura 1.9 com moléculas quirais. Vamos examinar as ilustrações a seguir:





#### Fonte: [42]

Instituto de Física - UFAL

Se o modelo I é mantido diante de um espelho, o modelo II é visto no espelho e vice-versa. Os modelos I e II não são sobrepostos um ao outro; portanto, eles representam moléculas diferentes. Como os modelos I e II são imagens invertidas no espelho as moléculas que eles representam são enantiômeros [42].

Umas das formas de saber quando as moléculas são enantiômeros, é reconhecer que um par de enantiômeros é sempre possível para moléculas que contêm um átomo tetraédrico com quatro grupos diferentes ligados a ele. No 2-butanol esse átomo é C2. Os quatro grupos diferentes anexados ao C2 são um grupo hidroxila, um átomo de hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila. Uma propriedade importante dos enantiômeros como esse é que a troca de dois grupos no átomo tetraédrico que contém quatro grupos diferentes converte um enantiômero no outro. Na Figura 1.9 I e II é fácil ver que a troca do grupo hidroxila e do átomo de hidrogênio converte um enantiômero no outro [42].

## 1.6 Aplicações de Cristais Líquidos

As pesquisas em cristais líquidos veem evoluindo gradativamente durante décadas, tornando-se um material com grande importância tanto tecnológica quanto econômica pelas características anisotrópicas que altera as suas propriedades ópticas. Hoje em dia vários equipamentos têm tecnologia com cristais líquidos, desde os mais simples como relógios, calculadoras, ou até mesmo os mais sofisticados, telefones, computadores, inclusive painéis de carros mais modernos.

A construção de display de cristal líquido, foi possível graças às características, tal qual, a sua birrefringência quando um campo elétrico se propaga paralelamente e perpendicularmente fazendo com que as moléculas se orientem sem grande perda de intensidade. Este procedimento acontece em um display simples[43]. Como mostrado na figura 1.10 ilustramos o funcionamento de um display de cristal líquido simples. A parte da esquerda da figura representa o estado LIGADO, onde uma voltagem é aplicada aos elétrodos resultando que a maior parte da luz seja bloqueada pelos dois polarizadores ortogonalmente orientados. A parte da direita da figura representa o estado DESLIGADO, onde nenhuma voltagem é aplicada aos elétrodos permitindo que a luz da fonte chegue ao observador.

Os cristais líquidos também possibilitam a criação de termômetros bem mais sofisticados, por ser sensível a pequenas variações de temperatura. Aplicações mais importantes e práticas têm sido desenvolvidas em áreas tão diversas como medicina e eletrônica [45].

Uma aplicação que só agora está sendo bem explorada é o imageamento óptico de gravação. Nesta tecnologia uma célula de cristal líquido é colocado entre duas camadas fotocondutoras, a luz incide no fotocondutor o que aumenta a condutividade do material, provocando um campo elétrico no cristal líquido correspondente à intensidade da luz, induzindo um padrão que será transmitido por um elétrodo, permitindo que a imagem possa ser gravada. Esta tecnologia ainda está sendo desenvolvido e é uma das áreas mais Figura 1.10: Esquema il<br/>ustrativo de um elemento de pixel<br/>(célula) de um cristal líquido nemático torcido .



Fonte: [44].

promissoras das pesquisas de cristais líquidos [46]. À medida que novas propriedades e tipos de cristais líquidos são investigados e pesquisados, estes materiais são capazes de ganhar cada vez mais importância em aplicações industriais e científicas.

# $\left[2\right]$

# Descrição dos Cristais Líquidos Termotrópicos

Para determinados materiais a mudança de estado acontece alterando alguns parâmetros termodinâmicos, a pressão e volume constantes. Os cristais líquidos termotrópicos mostram um comportamento mesomórfico quando a temperatura é alterada.

Os cristais líquidos termotrópicos são compostos que apresentam, na sua composição química uma ordem orientacional das moléculas. Essas moléculas são representadas por bastões rígidos com comprimento de aproximadamente 20-40 Å e largura aproximada de 4-5 Å.

Várias combinações de diferentes estruturas, mostrada na seção 1.2 são possíveis dependendo do tipo de grupos aromáticos e da cadeia de ligação e dos grupos terminais. A maioria dos cristais líquidos tem grupos polares que estão alinhados paralelamente ao longo do eixo da molécula e o resultado é uma anisotropia dielétrica positiva. De qualquer forma, vários materiais (como o MBBA) apresentam uma anisotropia dielétrica negativa, devido a grupos polares localizados ao longo do eixo normal ao da molécula.

## 2.1 Fases dos Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos mais utilizados e amplamente estudados por suas propriedades ópticas lineares e não lineares são os cristais líquidos termotrópicos. A mudança de fase desse tipo de cristal líquido, se dá principalmente em função da temperatura. Eles são frequentemente representados no formato de "bastões rígidos". Esses bastões interagem entre si e formam estruturas ordenadas. Existem três classes principais de cristais líquidos termotrópicos: nemático, esmético e colestérico. Existem várias subclassificações de cristais líquidos esméticos de acordo com os arranjos posicionais e direcionais das moléculas. Essas mesofases são definidas e caracterizadas por muitos parâmetros físicos, como ordem posicional de longo e curto alcance, funções de distribuição orientacional e assim por diante.

#### 2.1.1 Fase Nemática

A fase mais simples dos cristais líquidos é a chamada fase nemática. O termo nemática vem da palavra grega para "fios de" [47] e refere-se aos defeitos observados nessa fase. Moléculas na mesofase nemática tendem a alinhar-se em uma direção preferencial, definindo assim uma ordem orientacional. Esta fase é então caracterizada pela presença de uma ordem orientacional de longo alcance, em que os eixos longos das moléculas tendem a se alinhar ao longo da direção preferencial. Essa direção pode variar localmente, mudando ao longo de toda amostra, uma vez que é determinada por pequenas forças. Grande parte da fenomenologia dos cristais líquidos envolvem a geometria e a dinâmica do eixo preferencial, que é definido por um vetor unitário  $\mathbf{n}$ . Esse vetor é chamado diretor, mostrado na figura 2.1.

Figura 2.1: Representação do arranjo das moléculas de cristal líquido na fase nemática(a). Microscopia de uma amostra de cristal líquido na fase nemática(b) .



Fonte: Autor, 2021.

Não há nenhuma ordem de longo alcance nas posições dos centros de massa das moléculas de um cristal líquido nemático, mas certas quantidades de ordem posicional de curto alcance podem existir como em líquidos comuns. As moléculas parecem ser capazes de girar sobre os seus eixos longos e também parece não haver nenhum arranjo preferencial das duas extremidades das moléculas que se diferem. Assim o sinal do diretor não tem nenhum significado físico,  $\mathbf{n} \equiv -\mathbf{n}$ . Opticamente, a fase nemática comporta-se como um material uniaxial com um centro de simetria [48].

Quando um composto mostra comportamento de uma fase nemática, que geralmente ocorre abaixo da fase isotrópica quando a temperatura diminui. As duas fases são separadas por uma transição de fase de primeira ordem. Portanto, pode-se medir o calor latente e a variação de densidade. As medições confiáveis dessas quantidades ainda são escassas. Os resultados clássicos para o calor latente obtidos por calorimetria adiabática foram dados por Arnold (1964). Como mostrado por Barrell e colaboradores (1974), esses resultados se comparam bem aos resultados de DSC após a correção adequada dos efeitos do calor pré-transitório. A entropia de transição pode ser calculada diretamente a partir do calor latente, uma vez que a diferença de energia livre entre a fase nemática e isotrópica é zero na transição de fase [49].

#### 2.1.2 Fase Esmética

Nesta seção vamos discutir sobre as mesofases esméticas, mas precisamente as fases esmética-A, esmética-C e esmética-C\* (quiral). O nome esmética foi dado por G. Friedel para algumas mesofases com propriedades mecânicas que lembram os sabões. Do ponto de vista estrutural todas as estruturas esméticas são estratificadas de camadas bidimensionais com espaçamento bem definido.

A fase esmética apresenta ordem orientacional de longo alcance e uma ordem posicional de curto alcance. A característica comum dentre as várias mesofases esmética, é a organização dos centros de massas das moléculas nos planos equidistantes. Essa fase é mais organizadas que a fase nemática, e na maioria dos compostos ocorre em temperaturas abaixo do domínio nemático [3].

#### Fase Esmética-A

A fase esmética-A, mostrada na figura 2.2, é caracterizada por um parâmetro de ordem correspondente à estrutura da camada. É uma fase onde as propriedades macroscópicas são as mais simples. As moléculas estão dispostas em camadas com uma espessura aproximadamente igual ao comprimento da molécula.

Normalmente a espessura da camada é obtida por padrão de difração de raios-X. A espessura da camada nos cristais líquidos termotrópicos pode variar de valores próximos ao comprimento total da molécula, até o dobro desse valor. Em muitos esméticos-A, a diferença é de cerca de 5% [50]. Mudanças na formação das cadeias alquil também podem contribuir para essa pequena diferença. As camadas da fase esmética-A podem ser formadas com espessura  $d \approx a + 2b$ , onde d é espessura da camada, a e b são o comprimento da cabeça aromática e da cauda alifática, respectivamente. Normalmente, isso leva a  $d \approx 1.4l$  (com l = a + b)[51].

O vetor diretor está perpendicular ao plano das camadas, as propriedades físicas nas direções z e -z ainda são equivalentes, semelhante a fase nemática. Isso explica a uniaxialidade das propriedades ópticas.

Essa fase também tem ausência de ordem posicional no interior das camadas, de forma que cada uma dessas camadas constitui um líquido bidimensional. As moléculas estão orientadas com o eixo maior perpendicular ao plano das camadas. Geralmente as moléculas transitam entre as camadas num processo chamado de permeação. Esse processo ocorre de forma muito lenta ocasionando uma densidade molecular constante [3].

Figura 2.2: Ilustração do arranjo das moléculas de cristal líquido na fase esmética-A(a). Microscopia de uma amostra de cristal líquido na fase esmética-A(b).



Fonte:(a) Autor 2021, (b)[52].

#### Fase Esmética-C e C\*

A principal característica que distingue a fase esmética-C da fase esmética-A, é biaxialidade óptica, desde que a fase esmética-C não seja quiral. O modelo geralmente aceito para os especialistas na fase esmética-C é esboçado na figura 2.3. Dentro de uma camada, o diretor **n** é uniformemente inclinado por um ângulo  $\theta$  em relação ao plano normal da camada. Em segundo lugar, as direções de inclinação das várias camadas são correlacionadas da mesma maneira. A direção da inclinação das camadas, pode ser descrita por um diretor **c**. Então, **c** deve ser mais ou menos uniforme em distâncias macroscópicas. Claramente, a fase esmética-C ainda é invariável em relação à substituição do diretor **n** por -**n**. Entretanto, essa operação de simetria não se aplica ao diretor **c**. Os estados descritos pelos diretores **c** e -**c** não são equivalentes [49].


Figura 2.3: Modelo geral para a fase esmética-C.

Fonte: Autor, 2021.

A textura cônica focal, para a fase esmética-C, ocorre devido a inclinação das camadas descritas pelo diretor **c**. A não uniformidade de **c** dá origem a texturas schlieren que é mais perturbado do que na fase nemática, ilustrada na figura 2.4. A não equivalência de **c** e -**c** implica diretamente em uma singularidade no campo diretor **c**, **c** deve girar sobre um múltiplo de  $2\pi[49]$ .

Figura 2.4: Ilustração do arranjo das moléculas de cristal líquido na fase esmética-C(a). Em (b) tem-se a microscopia de uma amostra de cristal líquido na fase esmética-C, texturas do tipo Schlieren.



Fonte: (a)Autor, 2022, (b)[53].

Instituto de Física - UFAL

No caso de moléculas enantiomórficas, ocorre uma fase esmética-C quiral, denotada por C\*. O eixo da hélice é paralelo ao plano normal a camada, como ilustrado na figura 2.5, enquanto **c** em camadas sucessivas é sistematicamente girado sobre um pequeno ângulo. O comprimento da repetição agora é igual a  $\pi$  em vez de  $\pi/2$  como para os nemáticos quirais. Para a propagação da luz ao longo do eixo helicoidal, as propriedades e texturas ópticas são muito semelhantes às da fase nemática quiral. A propriedade comum dentre as fases esmética-C\* e esmética-C é a correlação entre as direções de inclinação das camadas adjacentes (ângulo finito  $\alpha$  ou  $\alpha = 0$ ). Uma fase esmética-C\* também pode ser obtida adicionando algumas moléculas enantiomórficas a uma fase esmética-C [49].

Figura 2.5: Representação do arranjo das moléculas de cristal líquido na fase esmética-C\*(a). Em (b) tem-se a microscopia de uma amostra de cristal líquido na fase esmética-C\*, texturas do tipo Schlieren. Aqui observa-se uma rotação da ordem orientacional de uma camada para outra, com a formação de uma hélice



Fonte:(a)Autor, 2022, (b) [53].

#### 2.1.3 Fase Colestérica

A fase colestérica, é uma fase nemática quiral que pode ser encontrada diretamente abaixo da fase isotrópica na escala de temperatura. Dificilmente pode-se confundir com a fase nemática, mas deve-se tomar cuidado para não misturar uma fase colestérica com uma possível fase esmética quiral. Comparando a fase nemática e a fase colestérica, as seguintes observações são importantes [49]:

- Um composto em particular nunca exibe uma transição de fase de uma fase nemática para uma fase colestérica em função da temperatura.
- Dois compostos diferentes, um na fase nemática e outro na fase colestérica podem apresentar o mesmo tipo de fase esmética para temperaturas mais baixas.

- Ambas as fases são completamente miscíveis. Adição de uma pequena quantidade de um composto opticamente ativo (mesomórfico ou não) transforma uma fase nemática em um fase nemática quiral (Colestérica) de passo longo.
- Os padrões de difração de raios-x das fases nemáticas e colestéricas são muito semelhantes. Nos dois casos, não há ordem posicional de longo alcance que possa levar a reflexões nítidas.

A partir dessas observações fica claro que a fase colestérica é apenas uma fase nemática, um pouco diferente, que surge da quiralidade das moléculas constituintes. Consequentemente, as propriedades da transição de fase isotrópica-colestérica são muito semelhantes às de uma transição isotrópica-nemática.

Os cristais líquidos colestéricos(CLCs) têm propriedades ópticas únicas. Estes são melhor estudados usando uma camada fina entre duas placas de vidro com condições de contorno tangencial. Então o eixo helicoidal é perpendicular à camada. Essa configuração é amplamente conhecido como *alinhamento planar*. A figura 2.6(b), mostra a ilustração de um cristal líquido colestérico(CLC) em um alinhamento planar. Na direção normal ao plano das camadas a periodicidade é P/2, devido à falta de polaridade da estrutura colestérica [49].

Localmente, um CLC é muito semelhante a um cristal líquido nemático. No entanto, a direção da orientação preferencial das moléculas  $\mathbf{n}$  varia periodicamente no espaço. Se o eixo helicoidal é orientado ao longo de z, o diretor  $\mathbf{n}$  é dado por[3]:

$$n_x = \cos(q_0 z + \phi)$$
  

$$n_y = \sin(q_0 z + \phi)$$
  

$$n_z = 0$$
(2.1)

Onde  $q_0$  é o número de onda  $(q_0 = 2\pi/P)$  com P o passo da hélice. Com o eixo helicoidal(z)(ver figura 2.6) e os valores de  $\phi$  arbitrários. A estrutura é periódica ao longo de z e (como os estados **n** e -**n** são novamente equivalentes) o período espacial é igual à metade do passo. A hélice pode ser *right- or left - handed* (destra ou canhoto), dependendo da configuração absoluta das moléculas. Em algumas misturas, o sinal da hélice depende da alteração da concentração dos componentes e/ou da variação da temperatura[54]. A figura 2.6, ilustra o arranjo das moléculas na fase colestérica em (a), que nota-se a periodicidade do vetor diretor, em (b) tem-se a representação de uma amostra de CLC no interior de uma lâmina com alinhamento planar, e em (c) a microscopia de luz polarizada de uma amostra de CLC com alinhamento planar..

Em vários sistemas colestéricos, o período da estrutura supermolecular (passo helicoidal) varia em uma ampla faixa ( $de \sim 0, 1\mu$ m as várias centenas de  $\mu$ m). No caso de passo longo (baixa quiralidade)  $P >> \lambda$  (onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz), a luz que se propaga paralelamente ao eixo helicoidal pode ser descrita por uma superposição de duas ondas com vetores de campo elétrico paralelos e perpendiculares ao diretor[54]. O caso do passo longo foi estudado pela primeira vez por C. Mauguin [55].

Figura 2.6: Representação da fase colestérica:(a) podemos ver na ilustração o eixo helicoidal na direção z. Em (b), temos a representação de um CLC em um alinhamento planar. Em (c) temos uma microscopia de um CLC.







(b)



(c)

Fonte:(a) e (c)Autor, 2022, (b)[56].

Esse tipo de configuração pode ser obtido pela torção mecânica da fase nemática e é usado em displays convencionais. Nesse caso, a estrutura se comporta como guias de ondas polarizadas: o plano de polarização dos modos linearmente polarizados segue a torção.

Para o passo curto (alta quiralidade), quando  $\lambda$  e P<br/> são comparáveis, as ondas se

tornam elípticas e, no caso limite, circulares. Neste caso limite, a reflexão seletiva ocorre devido à difração de Bragg no comprimento de onda  $\lambda_B$  com:

$$m\lambda_B = Pn\cos\theta \tag{2.2}$$

Aqui, m é a ordem de difração,  $\theta$  é o ângulo de incidência da luz e n é o índice de refração do meio. A difração nos cristais líquidos colestéricos (CLCs) é responsável por algumas propriedades ópticas notáveis. As seguintes características ocorrem para a propagação da luz ao longo do eixo da hélice [54]:

- Somente a reflexão de Bragg de primeira ordem é possível neste caso. De acordo com 2.2, a reflexão seletiva máxima ocorre no comprimento de onda  $\lambda_B = \text{Pn.}$  A largura espectral da banda de reflexão seletiva é igual a  $\Delta \lambda = P \Delta n$ , onde  $\Delta n = n_e n_o$  é a birrefringência de uma camada nemática perpendicular ao eixo da hélice. A luz refletida é circularmente polarizada e o sinal da rotação coincide com o sinal da rotação da hélice do colestérico.
- Em cada lado da banda de reflexão seletiva existem regiões com uma forte rotação no plano de polarização da luz. A rotação no plano de polarização depende fortemente do comprimento de onda da luz incidente e é observada uma dispersão anômala da potência rotatória.
- Perto do comprimento de onda de Bragg  $\lambda_B$ , a rotação óptica torna-se muito grande e muda o sinal em  $\lambda = \lambda_B$ .

Para uma certa polarização da luz incidente, a fase colestérica pode ser considerada um meio com um gradiente periódico do índice de refração. O índice de refração muda entre  $n_e e n_o$ . A periodicidade na fase e amplitude causa uma difração na luz polarizada. Uma grande quantidade de trabalhos com esses cristais líquidos, mostra que essa difração foi usada para investigar a dependência do passo com a temperatura.

# 2.2 Parâmetro de Ordem Orientacional

#### 2.2.1 Conceitos Básicos

De um modo geral, podemos dividir as fases líquidas cristalinas em dois tipos distintos: o ordenado e o desordenado. Para a fase ordenada, o estudo teórico invocado para descrever as propriedades físicas dos cristais líquidos está mais próximo das propriedades dos sólidos, que é frequentemente chamada de teoria elástica contínua. Neste caso, vários termos e definições típicos de materiais sólidos (por exemplo, constante elástica, energia de distorção, torque, etc.) são comumente usados. No entanto, o fato interessante sobre os cristais líquidos é que, em uma fase ordenada, eles ainda têm muitas propriedades típicas dos líquidos. Em particular, eles fluem como líquidos e, portanto, exigem teorias hidrodinâmicas para sua descrição completa [17].

Os cristais líquidos na fase desordenada ou isotrópica se comportam como líquidos comuns de moléculas anisotrópicas. Eles podem assim ser descritos por teorias pertencentes a líquidos anisotrópicos. Há, no entanto, uma diferença importante. Perto da temperatura de transição de fase isotrópica-nemática, os cristais líquidos exibem alguns efeitos pré-transitórios altamente correlacionados. Em geral, as moléculas tornam-se altamente suscetíveis a campos externos e suas respostas tendem a desacelerar consideravelmente [17].

Nas próximas seções vamos apresentar alguns conceitos e definições básicas, como parâmetro de ordem, ordem de curto e longo alcance e que formam a base para descrever as fases dos cristais líquido.

#### 2.2.2 Parâmetros de Ordem Escalar e Tensorial

A física dos cristais líquidos é melhor descrita em termos dos denominados parâmetros de ordem. Se usarmos o eixo longo da molécula como referência e o denotarmos como  $\hat{k}$ , o parâmetro microscópico da ordem escalar S será definido da seguinte forma:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3(\hat{k} \cdot \hat{n})(\hat{k} \cdot \hat{n}) - 1 \rangle$$
  

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

Com referência à figura 2.7,  $\theta$  é o ângulo entre o eixo molecular com o eixo diretor. A média  $\langle \rangle$  é assumida por todo o conjunto, esse tipo de ordem é geralmente denominado ordem de longo alcance. É chamado microscópico porque descreve a resposta média de uma molécula. O parâmetro de ordem escalar definido anteriormente é suficiente para descrever sistemas líquidos cristalinos compostos por moléculas que apresentam simetria cilíndrica ou rotacional em torno do eixo longo  $\hat{k}$  [17].

Por outro lado, para moléculas sem essa simetria, ou nos casos em que essa simetria rotacional é "destruída" pela presença de dopantes assimétricos ou interações intramoleculares de materiais, é necessário um parâmetro de ordem de tensor mais geral,  $S_{ij}$ .  $S_{ij}$ é definido como

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3(\hat{n} \cdot \hat{i})(\hat{n} \cdot \hat{j}) - 1 \rangle, \qquad (2.4)$$

onde  $\hat{i}, \hat{j} \in \hat{k}$  são vetores unitários ao longo dos eixos moleculares. Com referência à Figura

2.7, os três componentes diagonais  $S_{ii}$ ,  $S_{jj}$  e  $S_{kk}$  são dados por

$$S_{ii} = \frac{1}{2} \langle 3\sin^2\theta \cos^2\phi - 1 \rangle, \qquad (2.5)$$

$$S_{jj} = \frac{1}{2} \langle 3\sin^2\theta \sin^2\phi - 1 \rangle, \qquad (2.6)$$

$$S_{kk} = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle.$$
(2.7)

Figura 2.7: Sistema de coordenadas que define o parâmetro de ordem microscópico de uma molécula de cristal líquido nemático. Com i, j e k são os eixos moleculares, enquanto  $\hat{n}$  é o eixo que indica a direção média da molécula de cristal líquido.



Fonte: Autor, 2022.

Note que  $S_{ii} + S_{jj} + S_{kk} = 0$ . Dito de outra maneira, S é um tensor sem rastreamento porque seus elementos diagonais somam zero.

Para uma descrição mais completa das propriedades estatísticas da orientação dos cristais líquidos, são necessárias funções que envolvam potências mais altas de  $\cos^2 \theta$ . As funções naturais a serem usadas são os polinômios de Legendre  $P_l(\cos \theta)(l = 0, 1, 2, ...)$ ,

em termos dos quais podemos escrever a equação 2.3 com  $S = \langle P_2 \rangle$ , que mede a média do  $\cos^2 \theta$  [17].

Os parâmetros de ordem definidos anteriormente em termos das médias direcionais podem ser traduzidos em expressões e, em termos da anisotropia nos parâmetros físicos como suscetibilidade magnética, elétrica e óptica. Por exemplo, em termos da anisotropia dielétrica óptica  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}$ , pode-se definir o parâmetro de ordem macroscópica que caracteriza uma resposta, do tipo:

$$Q_{\alpha\beta} \equiv \epsilon_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\sum_{\gamma}\epsilon_{\gamma\gamma} \equiv \delta\epsilon_{\alpha\beta}.$$
(2.8)

Para ser mais explícito, considere um material uniaxial tal que no sistema de eixos moleculares tenha a forma:

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}.$$
(2.9)

Escrevendo  $Q_{\alpha\beta}$  explicitamente em termos de seus componentes diagonais, temos a forma diagonalizada a para um cristal líquido nemático uniaxial.

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}\Delta\epsilon & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{3}\Delta\epsilon & 0\\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\Delta\epsilon \end{pmatrix}.$$
 (2.10)

Da mesma forma, outros parâmetros como as suscetibilidades magnéticas e elétricas podem ser expressas.

#### 2.2.3 Ordem de Longo e Curto alcance

O parâmetro de ordem, definido pela equação 2.4 e suas variantes é uma média de todo o sistema e, portanto, fornece uma medida da ordem de orientação de longo alcance. Quanto menor as flutuações do eixo molecular na direção orientacional do vetor diretor, o valor de S se aproxima do seu valor máximo. Em um cristal líquido perfeitamente alinhado  $\langle \cos^2 \theta = 1 \rangle$  e S = 1; por outro lado, em um sistema perfeitamente aleatório, como líquidos comuns ou a fase isotrópica de cristais líquidos,  $\langle \cos^2 \theta = \frac{1}{3} \rangle$  e S = 0 [17].

Uma distinção importante entre cristais líquidos e líquidos anisotrópicos ou isotrópicos comuns é que, na fase isotrópica poder existir uma chamada ordem de curto alcance; isto é, moléculas a uma curta distância uma da outra são correlacionadas por interações intermoleculares. Essas interações moleculares podem ser vistas como remanescentes existentes na fase nemática. Claramente, quanto mais próximo o cristal líquido isotrópico estiver da temperatura de transição de fase, mais pronunciada será a ordem de curto alcance e suas manifestações em muitos parâmetros físicos [17].

Conforme discutido anteriormente, as propriedades físicas e ópticas dos cristais líquidos podem ser classificadas em dois tipos: um referente à fase ordenada, caracterizado por ordem de longo alcance e propriedades físicas semelhantes a cristais; a outra referente à chamada fase desordenada, onde existe uma ordem de curto alcance. Todos esses parâmetros de ordem mostram dependências críticas à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição de fase a partir das respectivas direções.

# 2.3 Efeitos de Superfície

Como já foi discutido nas seções anteriores, os cristais líquidos exibem simultaneamente algumas características comuns aos líquidos isotrópicos e aos sólidos cristalinos. Essa ambivalência também é encontrada nos efeitos de superfícies nesses sistemas, que levam a uma grande diversidade de fenômenos. Nesta seção, faremos uma breve explanação para os efeitos presentes nas fases colestérica e esmética.

#### 2.3.1 Efeitos de Superfície na Fase Colestérica

O arranjo helicoidal característico da fase colestérica foi apresentado na figura 2.6. Nesse estado ideal, o diretor **n** varia no espaço de acordo com 2.1, onde utilizamos o eixo helicoidal ao longo de z. Um cristal líquido colestérico pode ser obtido frequentemente com "*slabs*" (espessura d, entre placas de vidros na faixa de 10 a 10 a  $100\mu m$ ), desde que as condições de contorno em ambos os lados sejam tangenciais [3].

Na figura 2.8 (a), representamos uma superfície de vidro polido e uma superfície livre(sem alinhamento). Na superfície do vidro (z = 0), o ângulo  $\theta(0)$  é fixado pela direção do alinhamento. Na superfície livre (z = d) o ângulo  $\theta(d)$  é livre para se ajustar. Já na figura 2.8 (b) as duas superfícies do vidro apresentam alinhamento. Sendo assim os ângulos  $\theta(0) \in \theta(d)$  são fixos. Em geral, a hélice deve ajustar levemente o passo para atender a essas condições: o vetor de onda q agora é diferente de  $q_0$ 





Fonte:Autor, 2022.

#### 2.3.2 Efeitos de Superfície na Fase Esmética

Nos estudos com cristais líquidos, distinguimos entre duas geometrias básicas da amostra: alinhamento homeotrópico e planar, como pode ser observado na figura 2.9. No alinhamento homeotrópico, figura 2.9,o diretor tende a permanecer perpendicular em relação a superfície do substrato.

Na fase esmética-A, o diretor **n** está perpendicular ao substrato e, consequentemente, as camadas estão no plano do substrato (Paralela ao substrato). No caso da fase esmética-C, a mesma geometria da camada é geralmente referida como homeotrópica, mesmo que isso não seja necessariamente correto, pois o diretor não está mais normal ao plano da

camada. A menos que a fase seja quiral com o passo da hélice menor que o comprimento de onda da luz, com isso os eixos ópticos serão inclinados, proporcionando uma birrefringência efetiva diferente de zero. Um termo melhor é, neste caso, quase-homeotrópico, mas raramente é usado [57].

No alinhamento planar figura 2.9, a orientação do diretor é uniformemente paralela ao substrato. Na fase esmética, as camadas estão perpendiculares aos substratos e o diretor possui orientação paralela.

Figura 2.9: Ilustrações dos alinhamentos homeotrópico e planar respectivamente. A seta com  $\mathbf{n}$  é o diretor, com  $\mathbf{k}$  é o eixo óptico normal ao plano das camadas.



Fonte:Autor, 2022.

# 3

# Processos Ópticos Não Lineares

## 3.1 Introdução

Uma grande classe de fenômenos físicos que ocorrem quando a luz interage com a matéria é objeto da óptica linear, que geralmente é chamada de óptica. Neste quadro são descritos reflexão, refração e transmissão, toda vez que a resposta do material possa ser considerada uma propriedade instrínseca, que não depende das características da própria luz. Significa que, mesmo em geral, o comportamento do material seja diferente para comprimentos de onda diferentes ou vetores de ondas diferentes, isso não dependerá da intensidade da luz. Após o advento do laser, foi possível descobrir e estudar uma grande classe de fenômenos em que a forte interação entre luz e a matéria, altera as propriedades do material durante a interação. O fenômeno não linear tornou-se especialmente interesse após a invenção do laser, uma vez que a geração de feixes com intensidade da ordem dezenas de  $kW/cm^2$  permitiu verificar a existência de diversos efeitos ópticos não lineares.

A óptica não linear estuda os fenômenos ligados à interação da luz com a matéria, resultando em uma dependência das propriedades ópticas de um sistema com a intensidade da luz incidente. Entretanto, estes efeitos ópticos não lineares não acontecem tão facilmente no nosso cotidiano, uma vez que a luz gerada fora de fontes laser apresenta uma intensidade baixa, de forma que as propriedades ópticas dos materiais são independentes da intensidade da radiação [58].

Em 1875, o físico John Kerr realizou estudos no dissulfureto de carbono  $(CS_2)$  e observou algumas mudanças no índice de refração quando aplicou um campo elétrico intenso sobre a amostra [59]. Essa foi uma das primeiras evidências de um fenômeno de óptica não linear na época. Porém, os estudos não avançaram e caíram estagnados por décadas por conta da necessidade de usar campos elétricos de alta intensidade, voltando a ganhar interesse somente após a criação do laser em 1960 por Maiman.

Com a criação do laser, houve a oportunidade de realizar trabalhos usando feixes quase monocromáticos, com grande coerência e alta energia, assim surgindo um novo campo de estudo na física, chamado de óptica não linear. Já no inicio de 1961, foi realizado uma experimento com laser de rubi, com comprimento de onda de aproximadamente 694nm, em um cristal de quartzo orientado adequadamente em relação ao feixe incidente, onde foi possível verificar a geração de um feixe com frequência igual ao dobro da frequência do feixe incidente [60]. A partir de então, fenômenos ópticos não lineares vêm sendo observados numa vasta variedade de materiais, tais como cristais orgânicos, polímeros, cristais líquido, entre outros tipos de materiais. O grande interesse se deve fundamentalmente ao forte potencial tecnológico que apresentam.

A óptica não linear faz parte da classe que envolve os fenômenos eletromagnéticos que são geridos pelas equações de Maxwell, podendo ser generalizados para a inclusão dos termos não lineares. Ao incidir uma onda eletromagnética em determinado material dielétrico ocorrerá uma polarização induzida com campo elétrico aplicado sobre o material [61]. Devido à alta incidência de campos eletromagnéticos, há a oscilação forçada dos elétrons que cria uma pertubação na polarização do material, dependente da intensidade do campo elétrico aplicado. Esta perturbação faz com que os efeitos não lineares sejam sentidos pelo próprio campo, fazendo com que a susceptibilidade elétrica passe a ter uma dependência do campo externo [62].

Como o cristal líquido não gera carga livre, a densidade de carga superfícial, e a densidade de carga volumétrica são nulas. É importante notar que o campo elétrico,  $\vec{E}$ , e o deslocamento elétrico,  $\vec{D}$ , estão relacionados por  $\vec{D}(\vec{E}) = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}(\vec{E})$ , onde a polarização dielétrica  $\vec{P}(\vec{E})$ , é o momento dipolo por unidade de volume,  $\epsilon_0$  é a permissividade no espaço livre [61].

Para campos aplicados suficientemente fracos,  $\vec{P}$  é uma função linear do campo elétrico,  $\vec{E}$ ; esta é uma região da óptica linear. Contudo, mesmo na região da óptica linear, a dependência da polarização com o campo elétrico ( $\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\vec{E})\vec{E}$ ) aplicado pode ser bastante complicada para explicar possíveis anisotropias médias, dispersões temporais e às vezes até espaciais. À medida que a intensidade do campo elétrico aplicado aumenta, a relação linear entre  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  se decompõe, e acaba entrando na região da óptica não linear. Se a intensidade do campo elétrico estiver muito abaixo de um valor crítico, a polarização resultante pode ser expressa como uma série de potências do campo elétrico.

$$\vec{P}(\vec{E}) = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \right) = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \vec{P} = \sum_m \vec{P}^{(m)} \quad (3.1)$$

onde  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade linear,  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  São as susceptibilidade não lineares de segunda e terceira ordem, e a absorção de dois fótons é o fenômeno de polarização não linear de terceira ordem.

#### 3.1.1 Auto-focalização e Refração não linear

A mudança na parte real no índice de refração é chamado de índice de refração não linear, às vezes também chamado de efeito Kerr óptico, por analogia com o efeito eletroóptico tradicional de Kerr. A dependência do índice de refração com a intensidade do feixe incidente pode ocasionar uma série de efeitos não lineares interessantes, tais como os processos de auto-focalização e o de auto-modulação transversal de fase. A auto-modulação transversal de fase refere-se ao deslocamento da fase auto-induzida experimentada por um campo óptico durante a sua propagação. Se um feixe de luz transversal se propaga em um meio não linear de largura L, sua intensidade irá induzir uma variação na fase  $\Delta \varphi(r, z)$ entre as componentes transversais do campo, por causa da mudança no índice de refração  $\Delta n(r, z)$ . A variação de fase citada pode ser determinada por [63]:

$$\Delta\varphi(r,z) = k \int_0^L \Delta n(r,z) dz, \qquad (3.2)$$

 $\operatorname{com}\,\Delta n(r,z) = n_2 I(r,z).$ 

A parte real e imaginária não são diretamente mensuráveis, sendo em muitos casos obtidas por meio de métodos experimentais que são sensíveis a outras manifestações macroscópicas, tais como a modulação de fase, refração não linear, misturas de onda e absorção não linear[63]. Em particular o índice de refração e o coeficiente de absorção não linear são os dois principais parâmetros que determinam quase toda a maioria dos fenômenos [64].

Em um feixe de luz com um perfil de intensidade Gaussiano induz uma variação espacial no índice de refração, que é maior na região central do feixe. Neste caso, a própria frente de onda do feixe incidente sofrerá uma distorção de fase por conta da variação espacial do índice de refração. Como resultado, a amostra se comporta como uma lente convergente quando  $n_2 > 0$ , e como uma lente divergente quando  $n_2 < 0$  [65]. A figura 3.1 mostra uma representação do fenômeno de auto-focalização.

É importante salientar que o fenômeno de auto-focalização pode ter origem em efeitos térmicos, onde as variações espaciais do índice de refração são decorrentes de um gradiente de temperatura gerado pela propagação de um feixe com perfil Gaussiano em meio absorvedor. Este fenômeno é conhecido como efeito de lente térmica. Figura 3.1: Ilustração de um meio não linear (a) com meio  $(n_2 > 0)$  de espessura L, se comporta como uma lente convergente; (b) meio  $(n_2 < 0)$  se assemelha a uma lente divergente



Fonte: [66]

# 3.2 Propriedades Ópticas Não Lineares em Cristais Líquidos

Nos processos ópticos lineares as propriedades físicas dos cristais líquidos, como sua estrutura molecular, orientação individual ou coletiva das moléculas, temperatura, densidade, população de níveis eletrônicos e assim por diante, são afetadas pelos campos ópticos. As propriedades ópticas dos cristais líquidos podem ser controladas com a aplicação de um campo contínuo de baixa frequência, dando origem a uma variedade de efeitos eletro-ópticos que são amplamente utilizados em muitas aplicações, para a exibição e processamento de imagens [17].

Os cristais líquidos também são materiais com alta não linearidade óptica, pois suas propriedades físicas (temperatura, orientação molecular, densidade, estrutura eletrônica etc.) são facilmente perturbadas por um campo óptico aplicado.

O primeiro artigo relatando uma grande resposta não linear para um cristal líquido nemático apareceu em 1980. É um artigo bem conhecido de Zel'dovich e colaboradores que anunciaram a descoberta de uma não linearidade óptica grande em uma mesofase [67]. Observando a auto focalização de um feixe de luz de um laser He-Ne de potência moderada em uma célula com alinhamento planar, eles mediram uma permissividade dielétrica não linear  $\epsilon_2 \approx 0,07esu$ . Foi realmente uma resposta excelente se comparada a um valor típico de um líquido não linear forte como  $CS_2$ , onde  $\epsilon_2 \approx 1, 2 \cdot 10^{-10}esu$ . Esse trabalho foi apenas o ponto de partida para muitos trabalhos teóricos e muitos outros experimentos que abriram um ramo completamente novo de pesquisa em óptica não linear.

Como os cristais líquidos são anisotrópicos, uma luz polarizada de uma fonte laser pode

induzir o alinhamento das moléculas e reorientar as moléculas em fases ordenadas. Isso resulta em uma alteração no índice de refração. Outros mecanismos da ocorrência comum que dão origem as alterações no índice de refração são induzidas por laser na temperatura  $\Delta T$  e densidade  $\Delta \rho$ . Essas mudanças podem surgir de vários mecanismos. Na maioria das mesofases líquidas cristalinas, a mudança no índice de refração pode ocorrer devido à mudança de densidade após aumento na temperatura [17].

Nos cristais líquidos uniaxiais as direções  $\hat{n} e -\hat{n}$  são equivalentes, descrevendo assim a existência de centrosimetria nestes sistemas. Com isso, cristais líquidos uniaxiais não exibem efeitos ópticos não lineares de segunda ordem [17]. Este é o caso dos cristais líquidos nemáticos. Desta forma, é natural a observação de efeitos ópticos não lineares de terceira ordem em cristais líquidos nemáticos, esméticos e colestéricos. Entretanto, é possível induzir a quebra de simetria entre as direções  $\hat{n} e -\hat{n}$ , especialmente em superfícies e interfaces, sendo possível a geração de segundo harmônico. Isto faz da geração de segundo harmônico uma técnica muito útil para verificar a superfície de ancoramento dos cristais líquidos [68].

Os fenômenos ópticos não lineares em cristais líquidos uniaxiais estão realicionados a susceptibilidade não linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ . Um dos fenômenos que está relacionado com essa susceptibilidade é o efeito Kerr óptico que acontece devido a variação do índice de refração, e é proporcional a intensidade óptica:

$$\Delta n = n_2 I \tag{3.3}$$

onde  $n_2$  é o índice Kerr óptico não linear. Ainda que os cristais líquidos possua  $\chi^{(3)}$  em consequência das contribuições eletrônicas, o efeito é quase impercetível, e é da mesma ordem de grandeza que nos líquidos isotrópicos. A principal resposta não linear de terceira ordem origina-se da variação do índice de refração devido ao processo de reorientação coletiva.

#### 3.2.1 Reorientação do vetor diretor em um cristal líquido

Quando uma onda eletromagnética incide em um cristal líquido, o campo óptico induz o surgimento de uma polarização que depende da orientação relativa entre o vetor diretor e a direção de propagação da onda. Tendo a polarizabilidade molecular propriedades anisotrópicas, o campo óptico dará origem a um torque óptico sobre as moléculas que se reorientam e mudam a direção do vetor diretor  $\hat{n}$ . Consequentemente com essa nova configuração na ordem orientacional, o índice de refração irá variar dependendo da intensidade do campo e das constantes elásticas do material [69].

Realizando uma observação macroscópica sobre os cristais líquidos, a anisotropia é uma propriedade local que pode variar ao longo de uma amostra. Na prática, a direção do diretor e do eixo óptico podem variar progressivamente de um ponto para outro no espaço, entre outros motivos, pela influência da superfície onde a amostra está contida. Para uma situação ideal 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.

A caracterização da reorientação do vetor diretor é realizada através da minimização da energia livre elástica de Frank que nos permite descrever a interação entre a luz e as moléculas do cristal líquido. Com a contribuição  $F_{opt}$  referente a interação com o campo eletromagnético, temos

$$F = F_d + F_{opt} \tag{3.4}$$

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

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

е

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

onde  $\vec{D}$  é o campo de deslocamento elétrico, o termo entre  $\langle \rangle$  corresponde ao valor médio para o campo óptico. As constantes  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  estão associadas respectivamente as distorções do tipo *splay*, *twist* e *band*.  $\epsilon \perp$  é a constante dielétrica para o campo óptico polarizado perpendicular ao vetor diretor  $\hat{n}$ .  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  é a anisotropia dielétrica.

O termo  $-\frac{\epsilon_{\perp}}{8\pi}\vec{E}^2$  independe da orientação do vetor diretor, contudo esse termo pode ser desconsiderado quando ocorrer o processo de reorientação. O segundo termo sugere que, se  $\Delta \epsilon > 0$ , o sistema favorece um realinhamento do vetor diretor ao longo da polarização do campo óptico.

A reorientação induzida pelo campo do eixo diretor surge como resultado da tendência do sistema total de assumir uma nova configuração com um novo mínimo na energia livre. Para tais processos, o primeiro termo da equação 3.6 não está envolvido, enquanto o segundo termo mostra que o eixo do diretor se alinhará com a polarização do campo óptico, pois, em geral, a anisotropia dielétrica óptica para cristais líquidos nemáticos é maior que zero [69]. Figura 3.2: Geometria para a interação de um feixe de laser linearmente polarizado (raio extraordinário) com um filme de cristal líquido nemático alinhado homeotropicamente.  $\mathbf{n_0} \in \mathbf{n}$  são os diretores antes e depois da aplicação do campo óptico.



Fonte: Autor, 2022.

Considere a geometria de interação representada na figura 3.2. Um laser linearmente polarizado na forma de uma onda plana incide obliquamente em um cristal líquido nemático alinhado homeotropicamente com o vetor de onda de propagação **K** formando um ângulo $(\beta + \theta)$  com o eixo diretor. Se o ângulo de reorientação for pequeno, então apenas uma constante elástica  $K_1$  (para distorção splay) está envolvida. Uma minimização da energia livre total do sistema produz uma equação de equilíbrio de torque[69]:

$$K_1 \frac{d^2\theta}{dz^2} + \frac{\Delta\epsilon \langle \vec{E}_{op}^2 \rangle}{8\pi} sen2(\beta + \theta) = 0$$
(3.7)

No limite onde as reorientações do diretor local são menores do que o ângulo de incidência e também se considerarmos apenas o estado estacionário, têm se:

$$2\xi^2 \frac{d^2\theta}{dz^2} + (2\cos 2\beta)\theta + \sin 2\beta = 0, \qquad (3.8)$$

 $\operatorname{com}\,\xi^2 = \frac{4\pi K_1}{\triangle \epsilon \langle \vec{E}_{op}^2 \rangle}.$ 

Usando a condição na célula que está alinhada homeotropicamente, então  $\theta = 0$  em z = 0 e em z = d), a solução da equação 3.8 é

$$\theta = \frac{1}{4\xi^2} sen2\beta(dz - z^2). \tag{3.9}$$

Como resultado desta reorientação, o laser incidente (uma onda extraordinária) experimenta uma mudança no índice de refração dependente de z dada por

$$\Delta n(z) = n_e(\beta + \theta) - n_e(\beta), \qquad (3.10)$$

onde  $n_e(\beta + \theta)$  é o índice de raio extraordinário dado por

$$n_e(\beta + \theta) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{[n_{\parallel}^2 cos^2(\beta + \theta) + n_{\perp}^2 sen^2(\beta + \theta)]^{\frac{1}{2}}}$$
(3.11)

Para  $\theta$  se aproximando de zero ( $\theta \to 0$ ), a mudança no índice de refração  $\Delta n(z)$  é proporcional ao quadrado do módulo do campo elétrico óptico

$$\Delta n(z) = n_2(z) \frac{1}{2} \epsilon_0 nc \langle E_{op}^2 \rangle, \qquad (3.12)$$

onde:

$$n_2(z) = \left[\frac{\triangle \epsilon^2 sen(2\beta)}{4Kc} (dz - z^2)\right]$$
(3.13)

Na equação 3.13, z define a posição no interior da amostra, d é a espessura ( $d \le z \le 0$ ). Com c a velocidade da luz no vácuo e K a constante elástica média da amostra nemática. Observe que  $\langle n_2 \rangle$  é proporcional ao quadrado da distância  $z^2$ , de forma que a resposta óptica não linear do sistema depende da espessura da amostra. Para uma amostra com espessura de d = 100  $\mu m$ ,  $\Delta \epsilon \approx 0.6$ , K = 10<sup>-6</sup> dyn e  $\beta$  = 45°, temos  $\langle n_2 \rangle = 8 \ge 10^{-3} cm^2/W$ .

### 3.3 Técnica Z-scan

Existem inúmeras técnicas para medir o índice de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear dos materiais. O Z-scan está entre as técnicas mais simples e sensíveis. A base da técnica de varredura Z, foi descrita por Mansoor Sheik-Bahae [1, 70]. Vamos apresentar um breve resumo desta teoria, desde os aspectos mais importantes a serem considerados para uma configuração experimental, como algumas das restrições que precisam ser colocadas no desenvolvimento da configuração.

O principio da técnica Z-scan é mover a amostra sob análise através do foco de um feixe laser gaussiano fortemente focalizado. A interação do meio com a luz laser muda conforme a amostra é movida. Isso ocorre porque a amostra experimenta intensidades diferentes dependendo da posição em relação ao foco (z = 0). Medindo a potência transmitida através da amostra como uma função da posição z, informações sobre a interação da luz laser podem ser extraídas. As duas interações não lineares que podem ser determinadas desta forma são o índice de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear.

Para a medição do índice de refração não linear, coloca-se uma íris com abertura de

cerca de 10% (S= 0,1) na frente de um detector que irá medir a luz transmitida pela amostra. Isso torna a medição sensível à propagação ou ao foco do feixe, e se relaciona a uma mudança na distorção de fase. O Arranjo experimental pode ser visto na figura 3.3. A figura possui um divisor de feixe, o detector 1 que é o de referência, e o detector 2 que é o de sonda e z é a posição que a amostra se move. A íris é colocada na frente do detector de sonda para medir o índice de refração não linear.



Figura 3.3: Arranjo experimental da técnica de varredura Z.

Uma amostra exibindo uma refração não linear agirá como uma lente de comprimento focal variável conforme é movida ao longo do eixo z. Como exemplo, vamos Considerar um material com índice de refração não linear  $(n_2)$  positivo e uma espessura menor que o comprimento de difração (também conhecido como comprimento de Rayleigh,  $z_0$ ) do feixe. Iniciando a varredura longe do foco, onde a não linearidade é fraca, a intensidade transmitida depois da íris permanece relativamente constante. A medida que a amostra se aproxima do plano focal do feixe incidente, o efeito de auto-focalização se torna mais forte e, consequentemente, o efeito de lente induzida na amostra. Uma lente convergente posicionada antes do plano focal, z < 0, faz com que o feixe seja focalizado antes do plano,z = 0, tornando-se mais expandido na posição da abertura. Na figura 3.4 a, temos a imagem ilustrativa de uma varredura Z [1, 70]. Portanto, a transmitância medida tende a diminuir.

Por outro lado, uma lente convergente colocada após o foco, z > 0, tende a colimar o feixe, causando o aumento na transmitância média. Por fim, distante do foco a transmitância volta a ser constante. Disso, esperamos que a transmitância atinja um mínimo em z < 0 e um máximo em z > 0 para uma amostra com  $n_2$  positivo. O perfil para um  $n_2$  positivo é vista na figura 3.4(b) linha vermelha.

Fonte: Autor, 2022.

Figura 3.4: Ilustração de um feixe gaussiano como resultado de uma interação com uma amostra com um índice de refração não linear (a). Curvas típicas de varredura Z para o índice de refração positivo e negativo(b).



Fonte: Autor, 2022.

Realizando o mesmo procedimento usado em  $n_2$  positivo, para o caso  $n_2$  negativo, podemos verificar que o comportamento será exatamente o oposto, ou seja, o meio se comporta como uma lente divergente. As posições de máximo e mínimo estão em z < 0 e z > 0 respectivamente. O resultado de uma varredura desta forma, resulta em um gráfico de transmitância versus posição, que tem um vale seguido por um pico( $n_2$  positivo). Se a amostra tiver um índice de refração não linear negativo, o gráfico será invertido como na figura 3.4(b) linha preta.

O sinal do índice de refração não linear de uma amostra é, portanto, imediatamente claro a partir da forma do gráfico. É importante notar que, na maioria dos casos a refração não linear não ocorre por si só, mas geralmente em conjunto com a absorção não linear. Isso implica que os dados em Z-scan apresenta refração não linear e absorção não linear. Para extrair o índice de refração não linear é necessário realizar um Z-scan com outra configuração, a íris será totalmente aberta (S= 1,0) e também coloca-se na montagem uma lente que integra todo o sinal transmitido pela amostra, a fim de medir a transmitância total da amostra. A transmitância medida é então independente da refração não linear e apenas dependente da absorção não linear.

Para o caso onde,  $\beta > 0$ , corresponde ao processo de absorção de múltiplos fótons, temos que o coeficiente de absorção não linear  $\beta$  é positivo. Neste caso, as curvas obtidas a partir de medidas de varredura Z com fenda aberta apresentarão um vale centrado em z = 0. Esse fenômeno está associado com a ocupação de um estado excitado por elétrons, cuja diferença de energia para o estado fundamental é maior que hc/ $\lambda$ , sendo necessário que mais de um fóton seja absorvido para a transição eletrônica entre níveis de energia acontecer.





Fonte: Autor, 2022.

No caso em que a absorção não linear é decorrente da saturação da absorção, temos que o meio material apresenta um coeficiente de absorção não linear  $\beta$  negativo ( $\beta < 0$ ). Nesta situação as curvas obtidas a partir de medidas de varredura Z com fenda aberta apresenta um pico centrado em z = 0. Neste caso, há uma redução na absorção da amostra a medida que intensidade da luz aumenta. Mais especificamente quando a intensidade do feixe é suficientemente alta, os átomos do material tendem a ocupar estado excitado de maior energia numa taxa em que não há tempo suficiente para que haja o decaimento para o estado fundamental, saturando a absorção do material.

Instituto de Física - UFAL

#### 3.3.1 Teoria da técnica Z-scan

Muitos trabalhos foram realizados na investigação de propagação de feixes laser intensos dentro de um material não linear e a auto-refração subsequente. Considerando a geometria dada na figura 3.3, iremos formular e discutir um método simples para analisar os dados do Z-scan com base em modificações de teorias existentes.

Para a análise, um feixe gaussiano  $TEM_{00}$ , com campo elétrico associado, E(r,t,z), será considerado interagindo com a amostra. O procedimento seguido para derivar as equações relevantes que descrevem os dados obtidos de uma varredura Z, será explicado pelas seguintes etapas: (i) As propriedades do feixe gaussiano E(r,t,z), será descrito na posição z da amostra, em relação ao foco (z = 0). (ii) A amostra introduz um deslocamento de fase,  $\Delta \phi$  (r,t,z,L), devido à refração não linear. As propriedades do feixe gaussiano que sai da amostra,  $E_e(r, t, z)$ , serão então descritas. (iii) Este feixe gaussiano poderá então propagar-se por uma distância d através do espaço livre até o plano de abertura onde novamente suas propriedades ( $E_a(r,t,z)$ ) serão descritas.(iv) Por último, a transmitância através da abertura, T(z), será calculada.

Figura 3.6: Representação esquemática da interação do feixe gaussiano com a amostra. As letras e numeração correspondem às do texto.



Fonte: Autor, 2022.

#### Propriedades do feixe gaussiano

O campo elétrico, E(r,t,z), de um feixe gaussiano com um raio de cintura  $w_0$ , propagandose na direção +z a uma distância z da cintura pode ser escrito como:

$$E(r,t,z) = E_0(t)\frac{w_0}{w_z}exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right)e^{-i\phi(z,t)}$$
(3.14)

onde o raio do feixe w(z) está relacionado com a posição z através  $w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)$ , o raio de curvatura da frente de onda em z é dado por  $R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z_2}\right)$ ,  $z_0 = kw_0^2/2$  é conhecido como comprimento de Rayleigh ou comprimento de difração do feixe,  $k = 2\pi/\lambda$ é o vetor de onda, e  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser.  $E_0(t)$  contém o envelope temporal do pulso do laser e denota o campo elétrico de radiação na cintura.

As variações de fase que são independentes de r estão contidas no termo  $e^{-i\phi(z,t)}$ . Para a discussão a seguir, apenas as variações de fase radial,  $\Delta \phi(r)$ , são de interesse e, portanto, todas as mudanças de fase que são uniformes em r não são consideradas. Portanto, o termo  $e^{-i\phi(z,t)}$  é omitido na análise subsequente.

#### Mudança na fase

Como foi mencionado anteriormente, na análise do Z-scan é necessário avaliar o comportamento da luz após atravessar um meio não linear. Vamos analisar uma não linearidade cúbica rápida no índice de refração, dado por:

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 = n_0 + \gamma I = n_0 + \Delta n$$
(3.15)

onde  $n_0$  é o índice de refração linear, E é o campo elétrico (cgs) e I é a intensidade (MKS) do feixe laser no interior da amostra,  $n_2(esu)$  e  $\gamma(m^2/W)$  são os índices de refração não lineares nos sistemas de unidades CGS e SI, respectivamente, relacionados por  $n_2 = \frac{cn_0}{40\pi}\gamma$ .

Para a análise é necessário que o comprimento da amostra tenha a condição,  $L < z_0$  (a amostra sob investigação pode ser considerada como tal, se o comprimento da amostra (L) for pequeno o suficiente para que as mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra, devido à difração ou refração não linear, possam ser ignoradas), e considerando  $L << z_0/\Delta\phi(0)$  uma condição que se mostra empiricamente válida por [70], uma vez que  $\Delta\phi(0)$  é geralmente pequeno. A amplitude do campo elétrico e a fase,  $\phi$ , são governadas pela aproximação de envelope de variação lenta (SVEA)[70, 1] como um par de equações diferenciais,

$$\frac{d\Delta\phi(r,t,z,L)}{dz'} = \Delta n(I)k \tag{3.16}$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \tag{3.17}$$

com z' a profundidade de propagação na amostra e onde  $\alpha(I)$  inclui os termos de absorção linear e não linear. Essas equações governam a propagação do feixe gaussiano através da amostra, uma vez que a propagação de um feixe gaussiano é descrita por sua fase e amplitude. As Equações 3.16 e 3.17 podem ser resolvidas [1], quando a absorção não linear é desprezível e apenas uma não linearidade cúbica é considerada para produzir o deslocamento de fase  $\Delta \phi$  na superfície de saída da amostra, ou seja,

$$\Delta\phi(r,t,z,L) = \Delta\phi_0(t,z,L)exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right)$$
(3.18)

е

$$\Delta\phi_0(t, z, L) = \frac{\Delta\Phi_0(t, L)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}$$
(3.19)

e  $\Phi_0(t)$  neste caso é a mudança de fase no foco sobre o eixo z, definido como

$$\Delta\phi_0(t,L) = k\Delta n(t)L_{eff} \tag{3.20}$$

onde  $L_{eff} = \frac{1-e^{\alpha L}}{\alpha}$  com L sendo a espessura da amostra, e  $\alpha$  o coeficiente de absorção linear. E  $\Delta n(t) = \gamma I_0(t)$  com  $I_0(t)$  a intensidade no foco (z = 0). A mudança de fase que a amostra gerou, fará com que o feixe gaussiano seja representado pela a equação:

$$E_e(r, t, z, L) = E(r, t, z) e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi(r, t, z, L)}, \qquad (3.21)$$

uma vez que a dependência de L é inerente à configuração específica, a dependência será omitida no resto da discussão:

$$E_e(r, t, z) = E_e(r, t, z, L)$$
 (3.22)

#### Propagação de um feixe Gaussiano

Ao usar o campo elétrico complexo que sai da amostra,

$$E_e(r,t,z) = E(r,t,z)e^{-\frac{\alpha L}{2}}e^{i\Delta\phi(r,t,z)}$$
(3.23)

é possível obter o padrão de campo distante do feixe no plano de abertura usando o princípio de Huygens, realizando uma transformação de Hankel de ordem zero de  $E_e$ . Este procedimento matemático é complicado, e uma abordagem mais simples é pode ser usada, chamada de Decomposição Gaussiana (GD), conforme fornecida por Weaire et al [71] e implementada por Sheik-Bahae et al [1], será seguida. Nesta abordagem o campo elétrico complexo no plano de saída da amostra é decomposto em uma soma de feixes gaussianos por meio de uma expansão em série de Taylor do termo de fase não linear. A razão para essa abordagem é que geralmente apenas pequenas mudanças de fase são consideradas, o que implica que apenas os primeiros termos da expansão de Taylor precisam ser considerados.

$$e^{i\Delta\phi(r,t,z)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi(z,t)]^m}{m!} e^{-\frac{2mr^2}{w^2(z)}}$$
(3.24)

Nesta abordagem, cada feixe gaussiano é propagado individualmente para o plano de abertura, onde são retomados para reconstruir o feixe. O padrão de campo resultante na abertura  $(E_a)$ , levando em consideração a curvatura do feixe inicial para o feixe focado, pode ser derivado[1] como

$$E_a(r,t) = E(z,r=0,t)e^{-\frac{\alpha L}{2}}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{[i\Delta\phi(z,t)]^m}{m!}\frac{w_{m0}}{w_m}exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right)$$
(3.25)

Se considerarmos d<br/> como a distância de propagação na amostra para o plano de abertura <br/>eg = 1 + d/R(z), R(z) sendo o raio de curvatura, os parâmetros restantes em 3.25 podem ser expresso como

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1} \tag{3.26}$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left[ g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right]$$
(3.27)

$$R_m = d \left[ 1 - \frac{g}{g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}} \right]^{-1}$$
(3.28)

$$\theta_m = \arctan\left[\frac{d/d_m}{g}\right] \tag{3.29}$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2} \tag{3.30}$$

#### Transmitância através da abertura

A potência transmitida  $P_T(\Delta \Phi_0(t))$  através da abertura é obtida pela integração espacial de 3.25 até o raio de abertura  $r_a$  [1]

$$P_T(\Delta \Phi_0(t)) = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r,t)|^2 r dr$$
(3.31)

com  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo. Incluindo a variação temporal do pulso, a transmitância da varredura Z normalizada pode ser calculada como

$$T_z = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta \Phi_0(t))dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t)dt}$$
(3.32)

onde  $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$  é a potência de entrada instantânea (dentro da amostra),  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$  é a transmitância linear através da abertura e  $w_a$  é o raio do feixe na abertura.

Para uma abertura fechada e  $\zeta = z/z_0$ , considerando dois termos da equação de

expansão 3.25, a transmitância para estado estacionário será dada por:

$$T_N(\zeta) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0\zeta}{(\zeta^2 + 9)(\zeta^2 + 1)}$$
(3.33)

Para um resultado de estado estacionário que implica uma não linearidade instantânea e um pulso temporalmente quadrado. É importante notar que para um dado  $\Delta \Phi_0$ , a magnitude e a forma de T(z) não dependem da geometria ou do comprimento de onda, desde que a condição de campo distante para o plano de abertura, ou seja,  $d >> z_0$ , seja satisfeita. Um parâmetro importante no Z-scan é o tamanho da abertura S, uma vez que uma grande abertura reduz as variações em T(z). Para uma abertura muito grande(S =0, 1) ou sem abertura (S = 1), essas variações desaparecem completamente e T(z) = 1, independente da posição z ou  $\Delta \Phi_0$ . Para fins de análise, as questões são simplificadas pela definição de uma quantidade facilmente mensurável  $\Delta T_{p-v}$  como a diferença entre o pico normalizado e a transmitância do vale. A variação desta quantidade em função de  $|\Delta \Phi_0|$  pode ser determinado e pode ser mostrado que esta dependência é quase linear para um tamanho de abertura específico. Além disso, este valor é independente da geometria ou comprimento de onda do laser. Essa dependência pode ser descrita [70, 1], com uma precisão de  $\pm 2\%$ , como

$$\Delta T_{p-v} \simeq 0,406(1-S)^{0,25} |\Delta \Phi_0| \tag{3.34}$$

para

$$|\Delta \Phi_0| \le \pi \tag{3.35}$$

As equações 3.34 e 3.35 nos permite determinar prontamente o índice não linear de refração com uma precisão muito boa. Uma das coisas importantes que ficam evidentes nesta análise é que a limitação da precisão do índice de refração não linear é determinada apenas pela configuração experimental e pela qualidade óptica da amostra sob investigação.

Agora é possível expandir esta análise para incluir os efeitos transitórios induzidos pela radiação pulsada simplesmente usando o índice médio temporal na mudança do índice de refração  $\langle \Delta n(t) \rangle$  onde

$$\langle \Delta n(t) \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta n I_0(t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I_0(t) dt}$$
(3.36)

Considerando uma não linearidade com uma resposta instantânea e tempo de decaimento em relação à largura de pulso do laser, para um pulso temporal, a seguinte relação pode ser obtida,

$$\langle \Delta n(t) \rangle = \frac{\Delta n}{\sqrt{2}} \tag{3.37}$$

onde  $\Delta n$  representa a alteração do índice no pico do eixo no foco.  $|\Delta \Phi_0(t)|$  está relacionado a  $\Delta n(t)$  por meio da equação 3.20.

Todas essas equações foram obtidas com base em uma não linearidade de terceira ordem ( $\chi^{(3)}$ ). Uma análise semelhante pode ser realizada para não linearidades de ordem superiores [70]. Independentemente da ordem da não linearidade, as mesmas características qualitativas são esperadas na análise do Z-scan. Em particular, para quantificar tais características, é preciso analisar os efeitos de uma não linearidade  $\chi^{(5)}$  que pode ser representada por uma mudança do índice não linear dada como  $\Delta n = \eta I^2$ . As não linearidades encontradas em semicondutores onde o índice de refração é alterado por meio de portadores de carga gerados através da absorção de dois fótons (ou seja, um efeito sequencial  $\chi^{(3)} : \chi^{(1)}$ ) aparecem como uma não linearidade de quinta ordem [1]

$$\Delta T_{p-v} \simeq 0,21(1-S)^{0,25} |\Delta \Phi_0|. \tag{3.38}$$

#### Absorção não linear

Mesmo que a equação 3.33 seja uma ferramenta poderosa para medir a refração óptica não linear em amostras finas, ela não leva em consideração os efeitos relacionados à absorção óptica não linear na transmitância. Para esta medição, a abertura é removida, tornando a varredura insensível à refração não linear.

Materiais que apresentam forte transição ressonante de níveis de energia que pode estar associada a dois fenômenos recorrentes. Uma excitação de taxa rápida evitando que os elétrons voltem ao estado fundamental, ou a população de um novo estado excitado, acessado pelos elétrons através da absorção da energia de vários fótons.

Deve ficar claro que o gráfico de transmitância versus posição de amostra de tal varredura Z de abertura aberta deve ser simétrico em torno do foco, uma vez que a distribuição da intensidade de um feixe gaussiano é simétrica em torno do foco. Podemos considerar a susceptibilidade não linear de terceira ordem como uma quantidade complexa,

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)}_{Re} + \chi^{(3)}_{Im}, \tag{3.39}$$

onde  $\chi_{Re}^{(3)} + \chi_{Im}^{(3)}$  são as componentes real e imaginário de  $\chi^{(3)}$ , respectivamente. A parte real da suscetibilidade não linear está relacionada a  $\gamma$  (ou  $n^2$ ) como

$$\chi_{Re}^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c\gamma, \tag{3.40}$$

com a parte imaginária relacionada ao coeficiente de absorção, $\beta$ , através de

$$\chi_{Im}^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda}{2\pi} \beta. \tag{3.41}$$

Na subseção anterior, foi considerado os efeitos referentes a refração não linear sem levar em consideração a absorção não linear. Considerando a absorção não linear, as equações diferenciais 3.16 e 3.17 serão reescritas;

$$\alpha(I) = \alpha + \beta(I)I \tag{3.42}$$

$$\frac{d\Delta\phi(r,t,z,L)}{dz'} = \Delta n(I)k \tag{3.43}$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \tag{3.44}$$

As soluções dessas equações diferenciais produzem a distribuição de irradiância e a mudança de fase do feixe de laser na superfície de saída da amostra como

$$I_e(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)}$$
(3.45)

$$\Delta\phi(z,r,t) = \frac{k\gamma}{\beta} \ln\left[1 + q(z,r,t)\right] \tag{3.46}$$

com  $q(z, r, t) = \beta L_{eff} I(z, r, t)$ , onde z é novamente a posição da amostra em relação ao foco,  $\beta$  é o coeficiente de absorção não linear e  $L_{eff}$  é novamente o comprimento efetivo da amostra,  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ , com  $\alpha$  sendo o coeficiente de absorção linear e L o comprimento real da amostra. Usando as equações 3.45 e 3.46, o campo elétrico complexo na superfície de saída da amostra

$$E_e(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} (1+q)^{\frac{ik\gamma}{\beta} - \frac{1}{2}}$$
(3.47)

A equação 3.47 se reduz à equação 3.25 no limite onde não ocorre absorção de dois fótons[1]. Geralmente, uma transformada de Hankel de ordem zero da equação 3.47 dará a distribuição de campo na abertura, que pode ser usada nas equações 3.31 e 3.32 para produzir a transmitância. Se apenas os valores de q, |q| < 1, for considerado na expansão binomial da Equação 3.47 pode ser feita em potências de q, resultando em uma soma infinita de feixes gaussianos, semelhante ao que foi feito para o caso puramente refrativo. Isso produz

$$E_e = E(z, r, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} \sum_m^{\infty} \frac{q(z, r, t)^m}{m!} \cdot \left[ \prod_{n=0}^{\infty} \left( \frac{ik\gamma}{\beta} - \frac{1}{2} - n + 1 \right) \right]$$
(3.48)

onde os perfis espaciais gaussianos estão implícitos em q(z, r, t)eE(z, r, t). O padrão de campo complexo no plano de abertura pode ser obtido da mesma maneira que foi feito anteriormente. O resultado pode novamente ser representado por 3.25, desde que  $\left(\frac{i\Delta\phi_0(z,t)^m}{m!}\right)$  tenha os termos substituídos por

$$f_m = \frac{(i\Delta\phi_0(z,t))^m}{m!} \prod_{n=0} \left( 1 + i(2n-1)\frac{\beta}{2k\gamma} \right)$$
(3.49)

com  $f_0 = 1$ . Observe como o fator de acoplamento  $\frac{\beta}{2k\gamma}$  é a razão entre as partes imaginárias e reais da susceptibilidade  $\left(\frac{\chi_{Im}}{\chi_{Re}}\right)$  não linear de terceira ordem,  $\chi^{(3)}$ . Indicando que não linearidades no índice de refração e não linearidades no coeficiente de absorção são acopladas.

Na equação, 3.49, pode-se ver que as contribuições absortivas e refrativas para o perfil do feixe de campo distante e, portanto, para a transmitância do Z-scan, são acopladas. Com a configuração de abertura aberta, a transmitância do Z-scan é insensível à refração não linear tornando-se apenas uma função da absorção não linear. É, portanto, suficiente integrar espacialmente a equação 3.45 para o caso de abertura aberta (S = 1), excluindo o processo de propagação no espaço livre. Integrando a equação 3.45 em z sobre r, obtemos a potência transmitida como

$$P(z,t) = P_i(t)e^{-\alpha L} \frac{\ln\left[1 + q_0(z,t)\right]}{q_0(z,t)}$$
(3.50)

com  $q_0 = \frac{\beta I_0 L_{eff}}{1+z^2/z_0^2}$ , e com  $P_i(t) = \pi \omega_0^2 I_0(t)/2$  é a potência de entrada instantânea dentro da amostra, conforme definido anteriormente. Se considerarmos que nosso feixe incidente é um pulso temporalmente Gaussiano, a potência medida pode ser integrada em relação ao tempo para produzir a transmitância medida, usando

$$T_N(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z,0)} \int_{-\infty}^{\infty} ln \left[ 1 + q_0(z,0)e^{-\tau^2} \right] d\tau.$$
(3.51)

Para  $|q_0(z,0)| < 1$  a função de transmitância pode ser reescrita de uma forma mais adequada para análise numérica. Podemos tirar proveito das identidades

$$ln\left[1+ae^{(-x^2)}\right] = -\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m \left[ae^{(-x^2)}\right]^m}{m}$$
(3.52)

е

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[ e^{(-x^2)} \right]^m dx = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{m}}$$
(3.53)

portanto a equação 3.51 em forma de soma,

$$T_N(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}}$$
(3.54)

O coeficiente de absorção não linear,  $\beta$ , pode ser determinado pela equação 3.54 de forma inequívoca ajustando esta função aos dados de transmitância obtidos a partir de uma varredura Z de abertura aberta, S = 1. Para o propósito deste trabalho, vamos nos limitar a não linearidades  $\chi^{(3)}[1]$ .

# 3.4 Efeito térmico

O efeito da temperatura é particularmente importante para a construção de displays, devido ao efeito térmico das lâmpadas, a temperatura do painel do visor pode chegar a  $508^{0}C$  e é importante saber de antemão que as propriedades dos CLs proporcionam um funcionamento operacional esperado. A não linearidade térmica dos índices de refração é também muito importante para algumas novas aplicações em fotônica, tal como fibras de bandgap fotônica de LC [72, 73].

Um dos efeitos térmicos mais evidentes que ocorrem num cristal líquido, é o índice térmico, que proporciona a transição de fase induzida acontecendo devido a dependência entre a temperatura e o índice de refração n(T), sendo este um efeito que afeta diretamente o índice de refração do material. As constantes elásticas também sofrem influência pelo aumento da temperatura implicando em alterações na orientação do vetor diretor, criando consequentemente uma resposta óptica não linear. Essa reorientação do vetor diretor (que pode ser chamada de efeito de reorientação térmica do diretor), pode ter ocorrido pela mudança de alguns parâmetros físicos, e pela variação na temperatura. Esses efeitos acontecem na fase nemática devido a relação de dependência com as constantes elásticas de Frank que estão diretamente ligadas com a temperatura. Sendo um cristal líquido colestérico irá acontecer devido a temperatura que está ligada com a posição da hélice. [58, 3].

A birrefringência  $\Delta n$  é definida como a diferença entre os índices refração extraordinário e ordinário,  $\Delta n = n_e - n_o$  e a média do índice de refração  $\langle n \rangle$  é definido como [74]:

$$\langle n \rangle = \frac{n_e + 2n_0}{3} \tag{3.55}$$

com essas definições  $n_e$  e  $n_o$  podem ser escritos como:

$$n_e = \langle n \rangle + \frac{2}{3} \Delta n \tag{3.56}$$

$$n_o = \langle n \rangle - \frac{1}{3} \Delta n \tag{3.57}$$

Para descrever a birrefringência em função da temperatura, a aproximação de Haller tem sido comumente empregada quando a temperatura não é muito próxima do ponto de compensação [75]:

$$\Delta n(T) = (\Delta n)_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta}$$
(3.58)

Na equação (2.23),  $(\Delta n)_0$  é a birrefringência do cristal líquido no estado cristalino (T = 0K), o expoente  $\beta$  é uma constante do material e  $T_c$  é a temperatura de compensação

do material sob estudo. Por outro lado, o índice de refração médio decresce linearmente com o aumento da temperatura como [76]:

$$\langle n \rangle = A - BT \tag{3.59}$$

pois, a densidade do cristal líquido diminui com o aumento da temperatura.

Por outro lado como os termos do índice térmico, escreve-se a relação não linear do índice de refração,  $\Delta n$ , relacionados com a taxa de variação da temperatura como sendo:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T \tag{3.60}$$

Com  $\frac{dn}{dT}$  sendo uma propriedade intrínsica do material líquido cristalino e  $\Delta T$  a variação da temperatura induzida pelo laser. Esse efeito não ocorre igualmente em todas as fases do cristal líquido, ocorrem de maneiras distintas como na fase nemática tendo variação no índice de refração ligada diretamente com a temperatura por causa da dependência com o parâmetro de ordem S, que pode ser definida como [74]:

$$\Delta n = \frac{dn}{dS} \frac{dS}{dT} \Delta T \tag{3.61}$$

Pois o índice de refração possui intensa relação com as características estruturais do meio.

#### 3.4.1 Modelo de lente térmica

A formação do modelo de lente térmica parabólica é bem discutido na literatura. Um feixe laser de modo  $TEM_{00}$  com uma distribuição de intensidade gaussiana de potência P(W) é incidente em uma amostra que possui uma absorção fraca começando no tempo t = 0; e a energia absorvida pela amostra é imediatamente (em relação à difusão térmica) convertida em calor. A localização da cintura é tomada como origem ao longo do eixo z. Como o centro (r = 0) do feixe laser é mais intenso que as bordas, o calor continuamente depositado resulta na formação de uma distribuição de temperatura radial com aumento máximo em relação ao ambiente em r = 0. A condução de calor radial (desconsiderados a convecção e o fluxo axial) torna-se cada vez mais eficaz com o tempo até que um gradiente de temperatura de estado estacionário seja alcançado[77, 78].

A absorbância b e o ângulo de divergência do feixe são pequenos, permitindo que a potência do feixe P e o raio do feixe  $\omega$  sejam considerados constantes dentro da célula. O comprimento e as dimensões transversais da célula são grandes em comparação com o diâmetro do feixe, de modo que o meio pode ser considerado infinito na coordenada radial, a condução de calor pelas extremidades pode ser desprezada e, portanto, a variação de temperatura pode ser considerada puramente radial[77, 78].

Uma expressão para a mudança de temperatura na amostra em função do raio e do

tempo  $\Delta T(r,t)$  pode ser obtida resolvendo a equação de calor não estacionário, apropriada para o problema:

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} \left[\Delta T(r,t)\right] = \dot{q}(r) + k\nabla^2 \left[\Delta T(r,t)\right].$$
(3.62)

Nesta equação,  $\Delta T(r, t)$  é o perfil de temperatura da amostra induzida por uma fonte de calor,  $\dot{q}(r)$ , chamado de termo fonte.

A quantidade  $\dot{q}(r)$ , é o fluxo de energia em uma unidade de volume por unidade de tempo a uma distância r do eixo. A mudança de intensidade na luz do laser à medida que ela passa pelo meio absorvente pode ser escrita como:

$$\Delta I(r) = I_0(r) - I(r) \simeq I_0(r)bl,$$
(3.63)

onde,  $I_0(r)$  é a intensidade do feixe entrando na amostra em r, I(r) é a intensidade do feixe de saída, b é a absorbância da amostra, em  $cm^{-1}$  e l é a espessura da amostra em cm. Para uma pequena absorção, portanto:

$$\dot{q}(r) = \frac{\Delta I(r)}{l} = I_0(r)b \tag{3.64}$$

Esse trabalho foi realizado com feixe Gaussiano, por ser mais comum e por ter funções com propriedades bem conhecidas. Portanto descreve-se o perfil radial do feixe por:

$$I_0(r) = \frac{2(0, 24P)}{\pi\omega^2} e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}}.$$
(3.65)

 $\omega$  é o raio do feixe é P é a potência do laser. O fator de 0,24 é a constante de Joule, para transformar Watt em  $\frac{cal}{s}$ . Igualando as equações 3.64 e 3.65, obtemos o termo de origem

$$\dot{q}(r) = \frac{2(0, 24P)b}{\pi\omega^2} e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}}.$$
(3.66)

A solução para a equação 3.62 com a equação 3.66, foi mostrado por whinnery pelo método da função de Green como sendo [79]

$$\Delta T(r,t) = \frac{2(0,24P)b}{\pi c\rho\omega^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1+2t'/t_c}\right) exp\left(\frac{-2r^2/\omega^2}{1+2t'/t_c}\right) dt',$$
(3.67)

 $\operatorname{com} t_c$  definido por

$$t_c \equiv \frac{\omega^2 c\rho}{4k} \equiv \frac{\omega^2}{4\kappa}.$$
(3.68)

A equação 3.67 expressa o interesse para mudança de temperatura na amostra. E  $t_c$  definido em 3.68, é a constante de tempo, e é o tempo característico para a formação da lente térmica.

O índice de refração em função do raio e do tempo pode ser escrito como

$$n(r,t) = n_0 - \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t), \qquad (3.69)$$

onde  $n_0$  é o índice de refração da amostra na temperatura inicial. Na equação 3.69, o termo  $\frac{dn}{dT}$  é o motivo da mudança no índice de refração devido a mudança na temperatura.

A próxima etapa é determinar que efeito essa distribuição do índice de refração tem na intensidade do feixe, para lentes termicamente induzidas, que consequentemente pode afetar a frente de onda do feixe no plano de saída, onde o detector está localizado. A abordagem é baseada na teoria de difração de aberrações. O princípio de Huygens afirma que a amplitude de fase complexa de uma onda em um ponto de um plano de saída é o resultado de uma superposição das ondas de Huygens emanando de todos os pontos em um plano de entrada. O princípio de Huygens pode ser escrito como uma integral de difração, como segue

$$\tilde{U}_{bc}(t) = \frac{i}{\lambda} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \tilde{U}_i(r,t) \left(\frac{1+\cos\alpha}{2}\right) \frac{\exp\left[-i(2\pi/\lambda)|\vec{z}_2 - \vec{r}|\right]}{|\vec{z}_2 - \vec{r}|} r dr d\phi$$
(3.70)

A Figura 3.7 indica todos os parâmetros usados na equação 3.70. O termo  $\tilde{U}_i(r,t)$  é a fase complexa e a amplitude das ondas no plano de entrada, ou seja, logo após a amostra. A segunda quantidade no integrando é o fator de inclinação, e a terceira quantidade é a fase e a atenuação da onda após percorrer uma distância  $|\vec{z}_2 - \vec{r}|$ .  $\tilde{U}_{bc}(t)$  é a fase complexa e a amplitude das ondas no eixo ou centro do feixe no plano de saída onde o detector está localizado.

Figura 3.7: Geometria do experimento e parâmetros que aparecem na integral de difração.



Fonte: Autor, 2022.

Neste ponto, algumas aproximações simplificadas são feitas na equação 3.70, para

a configuração experimental. Para o detector posicionado longe da amostra,  $z_2 >> r$ , implica que  $|\vec{z}_2 - \vec{r}| \simeq z_2$  e  $(\frac{1+\cos\alpha}{2} \simeq 1)$ . Para o termo exponencial, mesmo que o expoente seja pequeno, mas não desprezível, uma aproximação de primeira ordem é mais adequada. Contudo o argumento do exponencial pode ter uma melhor representação dada por:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\left|\vec{z}_{2}-\vec{r}\right| \simeq \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\left(z_{2}+\frac{r^{2}}{2z_{2}}\right).$$
(3.71)

Com essas considerações, a integral torna-se

$$\tilde{U}_{bc}(t) = A \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \tilde{U}_i(r,t) exp\left(-i\frac{\pi}{\lambda}\frac{r^2}{z_2}\right) r dr d\phi, \qquad (3.72)$$

onde todas ás constantes são representadas por A.

Uma expressão para  $U_i(r,t)$  é encontrada, primeiro ignorando os efeitos no centro da lente e assumindo que o feixe é composto de ondas esféricas com raio de curvatura R e uma distribuição de amplitude gaussiana. O fator de amplitude é

$$|\tilde{U}_{bc}(t)| = Bexp\left(\frac{-r^2}{\omega^2}\right),\tag{3.73}$$

onde B é uma constante e  $\omega$  é o raio do feixe. Para calcular a fase em pontos no plano de entrada, usa-se

$$\frac{2\pi}{\lambda}L = \frac{2\pi}{\lambda}(R^2 + r^2)^{1/2},$$
(3.74)

$$\simeq \frac{2\pi}{\lambda} (R + r^2/2R), \qquad (3.75)$$

como pode ser visto na figura, a geometria para diferenças de caminho óptico estão relacionados a diferenças de fase com fator de proporcionalidade de  $2\pi/\lambda$  para obter a fase de cada onda esférica. A aproximação é válida neste caso, uma vez que o feixe está confinado a uma região estreita em torno do eixo z de modo que R » r se mantém. A partir da equação 3.75, a distribuição de fase relativa das ondas esféricas, que também pode ser chamada de defasagem de fase, é  $\pi r^2/\lambda R$ .

De acordo com [80], os efeitos no centro da lente podem ser considerados uma aberração, incluindo uma pequena perturbação na forma de um atraso de fase extra devido a amostra. Para o termo de fase da onda esférica,  $\pi r^2/\lambda R$ . As ondas esféricas emergem da amostra no plano de entrada ligeiramente distorcido, como mostrado na figura 3.8(b). Uma expressão para este atraso de fase adicional é encontrada considerando o problema do ponto de vista do comprimento do caminho óptico no meio. Inicialmente, o comprimento do caminho óptico é  $\Phi_0 = n_0 l$ , e as variações do caminho óptico para pontos fora do eixo e em torno do eixo são escritas como:

$$\Phi(r,t) = l[n(r,t) - n(0,t)].$$
(3.76)

Figura 3.8: Configuração que mostra a diferença do caminho óptico e a distribuição de fase no plano de entrada, com amostra de lente térmica ausente (a) e presente (b).



#### Fonte: Autor, 2022.

Substituindo a equação 3.69 para n e multiplicando ambos os lados por  $2\pi/\lambda$  obtém-se o atraso de fase adicional

$$\frac{2\pi}{\lambda}\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda}\frac{dn}{dT}l[\Delta T(0,t) - \Delta T(r,t)], \qquad (3.77)$$

A equação 3.73, que trata da distribuição de amplitude para as ondas no plano de entrada, a equação 3.75 que é o atraso de fase inicial, e por fim a equação 3.77 que trata do atraso de fase adicional. A fase complexa e amplitude no plano de entrada será:

$$\tilde{U}_i(r,t) = Bexp\left(\frac{-r^2}{\omega^2}\right)exp\left[-i\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)\left(\frac{r^2}{R} + 2\Phi\right)\right],\tag{3.78}$$

Substituindo esta expressão na integral de difração 3.72, fazendo a mudança da variável  $u = r^2/\omega^2$ , e realizando a integração sobre  $\phi$  chegamos a seguinte expressão

$$\tilde{U}_{bc}(t) = C \int_0^\infty exp\left\{ u + i \left[ \frac{2\pi}{\lambda} \Phi(u, t) + \frac{\pi\omega^2}{\lambda} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{z_2} \right) u \right] \right\} du.$$
(3.79)

Lembrando de que  $\omega$  aqui não é a frequência angular da luz, mas o raio do feixe gaussiano. Consequentemente, uma vez que estamos tratando desse feixe as seguintes relações são verdadeiras

$$\omega(z_1) = \omega_0 \sqrt{1 + (z_1/z_0)^2} \tag{3.80}$$

$$R(z_1) = \frac{1}{z_1} (z_1^2 + z_0^2), \qquad (3.81)$$

onde  $z_0$  é o parâmetro de Rayleigh, também chamado de parâmetro confocal do feixe gaussiano, definido como  $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$  sendo  $\omega_0$  é raio do feixe na cintura no ponto z = 0.
Logo o terceiro termo no integrando torna-se

$$i\frac{\pi\omega^2}{\lambda}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{z_2}\right)u = i\left[\frac{z_1}{z_0} + \frac{z_1}{z_2}\left(\frac{z_1}{z_0} + \frac{z_0}{z_1}\right)\right]u.$$
 (3.82)

Se o detector for colocado no campo distante de forma que  $z_2 >> z_1$ , todos os termos em 3.82 envolvendo  $z_2$  podem ser descartados. E  $z_1$  e  $z_2$  são geralmente da mesma ordem.

Outra aproximação será feita neste ponto. Isto é

$$exp\left[-i\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\Phi\right] \approx 1 - i\frac{2\pi}{\lambda}\Phi,$$
 (3.83)

assumido que  $(2\pi/\lambda)\Phi \ll 1$ . Esta condição é encontrada em experimentos de lentes térmicas [77]. Com essas modificações, a integral de difração torna-se

$$\tilde{U}_{bc}(t) = C \int_0^\infty \left( 1 - i\frac{2\pi}{\lambda} \Phi \right) \exp\left[ -(1 + i\zeta)u \right] du, \qquad (3.84)$$

 $\operatorname{com}\,\zeta=z_1/z_0.$ 

Agora podemos usar a solução na equação (3.67), para encontrar o atraso de fase adicional, equação (3.77) temos:

$$\frac{2\pi}{\lambda}\Phi(u,t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \tau [1 - exp(2\tau u)]dt'$$
(3.85)

onde;

$$\theta = \frac{0,24Pl}{\lambda} \frac{b}{k} \frac{dn}{dT},\tag{3.86}$$

$$\tau(t') = \frac{1}{1 + 2t'/t_c}.$$
(3.87)

Conforme sugerido pela equação 3.85, a aproximação 3.83 é válida quando  $\theta$  é suficientemente pequeno. Na maioria dos experimentos de lentes térmicas, os parâmetros envolvidos na expressão 3.86 são da ordem de 0,1 ou menos.

Com a substituição da equação 3.85 a integral de difração torna-se finalmente

$$\tilde{U}_{bc}(t) = C \int_0^\infty \left\{ 1 - i \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \tau [1 - exp(2\tau u)] dt' \right\} exp\left[ -(1 + i\zeta)u \right] du.$$
(3.88)

Ao encontrar a variação de intensidade  $I_{bc}(t) = |\tilde{U}_{bc}(t)|^2$ , todos os termos da ordem  $\theta^2$ são negligenciados e uma forma conveniente para as equações é a mudança de intensidade fracionária,  $[I(t) - I(\infty)]/I(\infty)$ . Que resulta em

$$\frac{I(t) - I(\infty)}{I(\infty)} = \frac{1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\zeta}{3+\zeta^2 + (9+\zeta^2)t_c/2t}\right]}{1 - \theta \tan^{-1} \left(\frac{2\zeta}{3+\zeta^2}\right)} - 1.$$
 (3.89)

se a amostra estiver posicionada em  $z_1 = \sqrt{3z_0}$  ( $\zeta = 3$ ), podemos medir  $t_c$  e, consequentemente, a difusividade térmica do material, como mostrado a seguir

$$\frac{I(t) - I(\infty)}{I(\infty)} = \frac{1 - \theta \tan^{-1} \frac{0.577}{1 + t_c/t}}{1 - \theta (0, 524)} - 1.$$
(3.90)

Na equação 3.88 a integração é realizada primeiro em u, e em seguida realizada em t'. Para encontrar a variação da intensidade medida nos detectores  $I_{bc}(t) = |\tilde{U}_{bc}(t)|^2$ , com

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2\zeta}{3 + \zeta^2 + (9 + \zeta^2)t_c/2t} \right] \right\}^2$$
(3.91)

Ao realizar um experimento para obter o deslocamento de fase do feixe,  $\theta$ , diretamente do ajuste da curva, é utilizado o regime de estado estacionário da equação 3.91, onde  $t \to \infty$  e todos os efeitos transitórios desaparecem. Em tal configuração a transmitância de estado estacionário normalizada medida é determinada por:

$$T_N(\zeta) = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1}\left(\frac{2\zeta}{3+\zeta^2}\right)\right]^2$$
(3.92)

onde  $\theta$ , é o único parâmetro livre no perfil de transmitância. Uma vez que  $\theta$  pode ser obtido na equação 3.92, um feixe de laser modulado pode ser aplicado para obter os transientes das intensidades transmitidas e medir  $t_c$  (tempo característico de formação da lente térmica), que é o único parâmetro livre na equação 3.91.

# 3.5 Técnica Z-scan: Modelo Sheik-Bahae e Modelo de Lente Térmica

Em 1989 Sheik-Bahae e colaboradores [1, 70], propôs um método elegante para determinar o sinal e a amplitude do índice de refração não linear  $n_2$  usando a chamada técnica de z-scan. Essa técnica usa um único feixe de laser gaussiano focalizado propagando-se ao longo do eixo z. A amostra é movida através da região focal do feixe, ao longo da direção de propagação do feixe. A intensidade da luz transmitida no campo distante é medida em função da posição da amostra. As não linearidades ópticas dependentes da intensidade que dão origem à difração e absorção podem ser determinadas a partir da dependência da transmitância na posição da amostra. Esta técnica foi usada em uma ampla variedade de experimentos para determinar as suscetibilidades não lineares de sólidos, líquidos comuns, e cristais líquidos.

Sheik-Bahae usou uma nova aplicação de decomposição gaussiana para analisar os efeitos da resposta não linear da amostra na intensidade do campo distante. Nós nos referimos a este método como formalismo Sheik-Bahae (SB). Uma característica essencial

60

do formalismo SB na análise da transmitância é a suposição de uma interação local entre o campo de radiação e a amostra; assume-se que a susceptibilidade é função apenas da intensidade local. Em geral, uma variedade de mecanismos podem contribuir para a não linearidade, alguns dos quais podem ser não locais. Em cristais líquidos nemáticos, por exemplo, a reorientação do diretor induzida por campo óptico é não local no espaço, assim como os processos em todos os sistemas onde a difusão térmica desempenha um papel dominante[1, 70].

Os efeitos do aquecimento local devido à absorção de luz na propagação de um feixe gaussiano foram estudados por Gordon e colaboradores em 1964[81]; este estudo constitui a base do modelo de lentes térmicas (LT). Nesta aplicação à medida que o feixe gaussiano se propaga através de uma amostra de absorção fraca, a luz é absorvida e imediatamente dá origem ao aquecimento local. A difusão de calor ocorre na direção radial (perpendicular à direção z), dando origem a um campo de temperatura espacialmente variável que não é proporcional à intensidade da luz local. O índice de refração é assumido como linearmente dependente da temperatura, e a não linearidade é devida a esta dependência não local do índice de refração da intensidade da luz. Em seu artigo de 1984 comparando modelos para o efeito de lente térmica, Carter e Harris resumem os resultados anteriores descrevendo os efeitos do aquecimento do laser por um feixe gaussiano em sua intensidade de campo distante[78].

Os experimentos de varredura z investigam a suscetibilidade não linear dependente da intensidade. No caso do aquecimento a laser, isso depende do coeficiente termo-óptico  $\frac{\partial n}{\partial T}$ , onde n é o índice de refração e T é a temperatura da difusividade térmica. Portanto, esperamos que os experimentos do z-scan forneçam informações sobre essas quantidades.

Nas seções anteriores, vimos os dois fenômenos que dão origem a efeitos de lentes de autofocalização e autodesfocalização, um associado à difusão térmica e outro a não linearidades no índice de refração. O experimento usando a técnica z-scan é sensível a ambos. Nas equações matemática para os modelos de LT e SB, podemos notar que mesmo as curvas apresentem um perfil máximo-mínimo para lentes divergentes $(n_2 \text{ negativo})$  e perfil mínimo-máximo para lentes convergentes  $(n_2 \text{ positivo})$ , os modelos são bem distintos. Uma forma de diferenciar quais são os principais mecanismos por trás do fenômeno de lente observado é examinar a separação vale-pico (vp) da curva de transmissão.

Para uma amostra com não linearidade cúbica, onde a absorção não linear é desprezível, a transmitância normalizada  $(T_N)$  no modelo Sheik-Bahae, como função da posição z é dada aproximadamente por

$$T_N^{SB}(\zeta) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0\zeta}{(\zeta^2 + 9)(\zeta^2 + 1)}$$
(3.93)

A principal vantagem do método z-scan para o modelo SB é que ele permite a determinação direta da magnitude e do sinal da mudança de fase não linear  $\Delta \Phi_0$  e da diferença pico-vale

Instituto de Física - UFAL

na curva z-scan. A separação  $\Delta z_{pv}^{SB}$  da transmitância na direção z é  $|\Delta z_{pv}^{SB}| = 0,86z_0$ , que fornecer a verificação da aplicabilidade do método SB.

Agora vamos considerar a transmitância normalizada para uma alteração do índice de refração induzida termicamente. O modelo LT afirma que

$$T_N(\zeta) = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1}\left(\frac{2\zeta}{3+\zeta^2}\right)\right]^2$$
(3.94)

Observe que o valor do pico e do vale nesse caso serão ligeiramente dependentes de  $\theta$ . Se, entretanto, desprezarmos as contribuições da ordem de  $\theta^2$  que são minimas então a variação pico-vale é dado por  $|\Delta z_{pv}^{LT}| = \sqrt{3}z_0$ .

Figura 3.9: Gráfico que mostra a transmitância normalizada obtida para o efeito  $n_2$  no modelo Sheik-Bahae(a). Efeito puramente térmico no modelo de lentes térmicas (b).





Na figura 3.9, ilustra as diferenças na separações vale-pico em cada caso e também mostra como cada modelo produz curvas diferentes.

O fenômeno de absorção que foi discutido na seção 3.3, pode ser obtido através de uma expressão prática para a transmitância normalizada em uma configuração de abertura totalmente aberta que pode ser obtida considerando os dois primeiros termos na equação 3.54, assim

$$T_N(\zeta)^{SB} \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2\sqrt{2}[1+(\zeta)^2]}.$$
 (3.95)

Como foi feito para o caso de um efeito puramente refrativo, é possível estimar  $\beta \in n_2$ , usando uma abordagem  $q_0(0,0) \leq 1$ . A primeira condição pode ser atendida ajustando a intensidade do feixe incidente. A segunda condição é uma propriedade intrínseca do material, implicando que  $\chi_{Im}^{(3)}$  não deve ser maior do que  $\chi_{Re}^{(3)}[1]$ . O processo consiste em dividir a curva de transmitância normalizada do z-scan de abertura fechada (S <1) pela curva de abertura aberta (S = 1). O resultado deste procedimento é uma outra curva de z-scan, onde os valores estimados para a não linearidade no índice de refração podem ser calculados pela separação vale-pico, tal como as aproximações para uma pequena abertura [1].

#### 3.5.1 Z-scan resolvido no tempo

Com o passar dos anos várias formas de melhoramento da técnica de varredura-Z foram realizadas, com proposta de analisar materiais transparentes e de absorção de dois fótons. Há o modelo proposto por Oliveira e colaboradores com o intuito de aumentar a sensibilidade, pois a técnica de varredura-Z desenvolvida por Sheik-Bahae poderia ter seu resultado comprometido, ao fazer a normalização se houvesse alguma impureza ou imperfeições nas amostras, podendo causar espalhamento ou até mesmo alguns padrões de difrações no decorrer da variação da posição. Então para corrigir eventuais problemas foi desenvolvida uma extensão da técnica que popularmente é conhecida como z-scan resolvido no tempo [83]. Com esse ajuste é realizado uma normalização com resposta temporal, conseguindo obter o índice de refração e absorção com apenas um feixe, sendo possível a eliminação dos efeitos lineares que possam vir a aparecer. A figura 3.10, ilustra o modelo da técnica de Z-scan com resolução temporal, onde L1, L2 e L3 são lentes, CH é o modulador mecânico (chopper), E1 e E2 os espelhos, DV é o divisor de feixe, A a amostra, S a abertura (firis) e por fim D1 e D2 são os detectores.

Figura 3.10: Esquema da configuração experimental da técnica de Z-scan resolvida no tempo



Fonte: Autor, 2021.

A fundamentação desta técnica consiste em focalizar um feixe pulsado de perfíl gaus-

siano, no decorrer da posição da amostra ao longo da direção de propagação Z varrendo toda a região focal. Sendo o tempo de resposta da amostra curto, pode-se observar que a evolução temporal do sinal estará fazendo uma modulação no feixe laser, para tanto, é preciso de um modulador mecânico chamado de chopper que consegue criar ondas quadráticas em intervalos de tempos regulares.

Inicialmente quando o feixe é incidido na amostra não houve tempo hábil para observa efeitos não lineares tendo apenas num primeiro momento efeitos lineares, em t = 0. Com o passar do tempo, a amostra começa a absorver luz que aquece a amostra gerando alteração no seu índice de refração, neste momento apresenta-se tanto os efeitos lineares quento não lineares, em  $t = \tau > T_1$ , sendo  $T_1$  o tempo associado aos efeitos ocorridos. Então com o auxilio de um computador para monitorar a transmitância evoluindo temporalmente, para poder eliminar os efeitos de linearidade, medindo-se a intensidade em t = 0 e  $t = \tau$ , determinando a razão entre eles obtendo assim a transmitância em cada ponta e assim eliminando os efeitos lineares.





Fonte: Autor, 2022.

A representação de uma varredura-Z ilustrada em um osciloscópio é representada na figura 3.11,  $S_2$  é a medida realizada num tempo próximo ao bloqueio do feixe pelo chopper, já  $S_1$  é a medida imediatamente a pós a abertura do chopper, logo a transmitância é obtida pela razão  $T_N = \frac{S_2}{S_1}$ . Como foi descrito no texto percebemos uma aquecimento na amostra devido a absorção da luz incidente, que esta relacionada com a formação de lente térmica, desde de que o intervalo da resposta não linear seja na escala de milissegundos.

# [4]

# Preparação das Amostras

# 4.1 Introdução

Neste capítulo faremos uma explanação sobre os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, desde a preparação das amostras até o procedimento experimental. Vamos discutir a preparação das amostras de cristal líquido dopado com as nanopartículas de ouro (AuNPs) no formato de bastões, descrevendo o método utilizado para obtenção de nanobastões de ouro e que quantidade foi utilizada. Também vamos relatar os processo de dopagem do cristal líquido com o corante fulereno. Vamos descrever o processo de deposição em células de vidro especial e vidro comum.

#### 4.2 Amostras

As amostra utilizadas neste trabalho foram o cristal líquido 8CB contendo nanopartículas de ouro em formato de bastão, e o cristal líquido pelargonato de colesterila dopado com nanoesferas de fulereno. A seguir vamos discutir sobre esses compostos mostrando suas principais carasteristicas.

#### 4.2.1 Cristal Líquido 8CB e Pelargonato de Colesterila

Para a realização deste trabalho um dos cristais líquido utilizados foi o  $8CB 4 - octil - 4^{\circ} - cianobenil$ . O 8CB possui estabilidade química considerável quando exposto a um feixe laser com potência baixa, inferior a 200 mW. O 8CB foi adquirido na empresa Sigma Aldrich, sendo utilizado sem nenhuma purificação. A estrutura química deste composto é mostrada na figura 4.1, que possui massa molar de 291,43 g/mol e densidade 0,99 g/cm<sup>3</sup>.

Figura 4.1: Estrutura tridimensional das moléculas do Cristal Lìquido 8CB  $4 - octil - 4^{\circ} - cianobenil$ . Representando em cores diferentes os átomos de nitrogênio (em azul), carbono (em cinza) e hidrogênio (em branco)



Fonte: Autor, 2022.

O cristal líquido 8CB apresenta a seguinte sequência de fases: isotrópica 313, 6Knemática 306, 6K esmética-A 296, 1K sólido cristalina. As temperaturas de transição foram determinadas por meio de microscopia de luz polarizada e estão de acordo com os dados encontrados na literatura [84, 50].



Fonte: [85].

Na figura 4.2, é mostrado o espectro de absorção do 8CB, medido na temperatura de 295 K. Como é possível notar este composto possui uma banda centrada em 315 nm, sendo praticamente transparente na região entre 400 e 600 nm. Esta banda corresponde à transição  $\pi \to \pi^*$  de mais baixa energia do anel benzênico, que originalmente está centrada em 256 nm. Contudo, a superposição dos anéis aromáticos e a presença do grupo ciano (-CN) deslocam a banda para a região com maiores comprimentos de onda. Neste trabalho o 8CB foi dopado com nanoparticulas de ouro, com o objetivo de verificar como as propriedades ópticas deste composto são afetadas pela presença de colóides com formato anisotrópico.

Instituto de Física - UFAL

O outro cristal líquido usado neste trabalho foi o pelargonato de colesterila (*cholest* –  $5 - ene - 3 - \beta - yl$ , *nonanoate*). O pelargonato de colesterila foi adquirido na empresa Sigma Aldrich, sendo utilizado sem nenhuma purificação. A estrutura química deste composto é mostrada na figura 4.3 e na figura 4.4, que possui massa molar de 526.88 g/mol e densidade 0,97 g/cm<sup>3</sup>.

Figura 4.3: Estrutura do Cristal Lìquido pelargonato de colesterila (*cholest*  $-5 - ene - 3 - \beta - yl, nonanoate$ ). Representando em cores diferentes os átomos de oxigênio (em vermelho), carbono (em cinza) e hidrogênio (em branco).



Fonte:[86].

Figura 4.4: Representação plana do Cristal Lìquido Pelargonato de Colesterila (*cholest*  $-5 - ene - 3 - \beta - yl$ , *nonanoate*).



Fonte:[86].

As temperaturas de transição do Pelargonato de colesterila foram determinadas por microscopia de luz polarizada, e teve a seguinte sequência de fases: isotrópica 357, 5K colestérica 339, 5K esmética-A\* 329, 5K sólido cristalina.

#### 4.2.2 Nanopartículas de Ouro (AuNps)

As nanopartículas de ouro que foram usadas nesta tese estão no formato de bastão. Elas foram sintetizadas em solução aquosa pelo método de semeação e crescimento, que consiste na mistura de soluções contendo partículas de semente de crescimento [87]. Entre as várias metodologias a abordagem de crescimento mediada por semente em solução aquosa é frequentemente usada para produzir nanobastões de ouro com diversas proporções e dimensões assistida quase que exclusivamente por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente motriz do crescimento [88], [89]. Estes sais de amônio parecem ter uma importância crucial para o processo de produção e crescimento dos nanobastões [90].

Figura 4.5: Microscopia Eletrônica de Trasmissão dos Nanobastões de Ouro.

Fonte:[91].

As nanopartículas foram sintetizadas pelo Grupo de Catálise e Reatividade Química, coordenado pelo professor Mário Roberto Meneghetti. Foram usadas nanopartículas em formato de bastão para dopar os cristais líquidos. Os nanobastões de ouro foram preparados em solução aquosa pelo método mediado por semente [90], com comprimento final de 40 nm e razão de aspecto de 2,5. A figura 4.5 mostra a microscopia eletrônica de transmissão da amostra de 8CB dopada com nanobastões (NB) de ouro.

#### 4.2.3 Fulereno

Os fulerenos constituem uma classe de nanomoléculas esferoidais estáveis, formadas exclusivamente por átomos de carbono. Ao contrário das outras formas alotrópicas de carbono, como grafite, diamante e nanotubos, os fulerenos são uma forma molecular de carbono.

Neste trabalho utilizamos o fulereno composto por 60 átomos de carbono(fulereno  $C_{60}$ ). O  $C_{60}$  tem a estrutura de um icosaedro truncado não regular de 32 faces (20 hexágonos e 12 pentágonos) com 30 ligações carbono-carbono situadas nos vértices das fusões entre pentágonos e hexágonos 4.6. Nessa estrutura cada vértice do icosaedro truncado é ocupado por um átomo de carbono, e cada carbono é conectado a outros três átomos de carbono por uma ligação dupla e duas ligações simples [92].





Fonte:Autor,2021.

O composto foi adquirido na empresa Sigma Aldrich, sendo usados sem maiores purificações. As nanoparticulas possuem um diâmetro da ordem 0,7 nm, e devido a fraca repulsão de Van der Waals, a tendência é que elas não formem dímeros.

Figura 4.7: Espectro de absorção do cristal líquido colestérico dopado com 0,1% em massa de fulereno  $C_{60}$ .



Fonte:Autor,2022.

O espectro de absorção do cristal líquido colestérico dopado com 0,1% em massa de fulereno  $C_{60}$  está ilustrada na figura 4.7, onde podemos observar três bandas de absorção associadas ao fulereno, com picos em torno dos comprimentos de ondas: 415 nm, 542 nm e 611 nm, que ocorrem devido a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado [93].

# 4.3 Montagem das Células

#### Alinhamento homeotrópico

Primeiro preparamos uma solução de octadeciltriclorosilano em toluol, obtida através da dissolução de 0,39 g de octadeciltriclorosilano em 100 mL de toluol. Após conseguir a solução, a mesma foi guardada em um recipiente escuro para prevenir contra os processos fotoxidativos do surfactantes, depois preparamos a solução piranha que é obtida após misturar 10 mL de água destilada com 15 mL de peróxido de hidrogênio e 25 mL de ácido sulfúrico. Que fique claro, jamais podemos colocar o ácido sulfúrico primeiro que a água destilada sempre deve vir primeiro, pois estamos tratando de uma reação exotérmica e se não tomarmos cuidado pode acarretar em queimaduras.

Mergulhamos em um béquer com álcool isopropílico as lâminas de vidro e depois colocamos por 30 minutos em banho ultrassônico. Logo depois as lâminas foram enxaguadas, cada uma separadamente com água destilada e em seguida seca-se as lâminas com nitrogênio (Nitrogênio comprimido adquirido na empresa White Martins Praxair Inc.). Em seguida as lâminas (individualmente) foram mergulhadas na solução piranha por 4 segundos, depois enxaguada com água destilada. E ainda foram mergulhadas na solução de octadeciltriclorosilano por mais 15 segundos, sendo logo após enxaguadas novamente com água destilada. E finalmente para secagem foram levadas a uma estufa por 2 horas a uma temperatura de  $120^{0}C$ .

#### Alinhamento planar

Para o procedimento das células com alinhamento planar foram utilizadas lâminas de vidro comum. As lâminas foram lavadas com água e sabão em banho ultrassônico por trinta minutos, seguida por um enxague com água destilada. As lâminas foram então lavadas com álcool etílico com pureza de 99% em banho ultrasônico por trinta minutos e enxaguadas novamente com água destilada.

Após esses procedimentos as lâminas foram levadas a estufa numa temperatura de 373 K. Após a limpeza das lâminas, foi preparada uma solução aquosa de PVA (álcool polivinílico), numa concentração de 2% em massa. A solução foi vigorasamente agitada até a completa dissolução do polímero. A solução foi então depositada na superfície das lâminas de vidro, com o sistema sendo submetido à centrifugação usando Spin-Coater. Em seguida as lâminas foram levadas à estufa por 1 hora sob temperatura de 373 K.

Após a deposição do polímero sobre as lâminas de vidro comum, foi realizado o esfregamento mecânico das lâminas com o objetivo de produzir ranhuras sobre a superfície polimérica. Para tanto, foi utilizado o aparato, que consiste de um cilindro metálico envolto por veludo. A fixação do eixo é realizada a partir do esfregamento levemente pressionado do veludo sobre a superfície polimérica, numa direção fixa. Uma vez definido o eixo sobre a superfície de PVA, é feita a colagem dos vidros de forma que a direção relativa do esfregamento em cada superfície seja paralela.

Os materiais descritos a seguir foram utilizados para montagem das células, com ambos os alinhamentos:

 Tabela 4.1:
 Materiais utilizados para montagem da célula com alinhamento planar e homeotrópico

	Materiais
1	Lâminas de vidro comum e com deposição de surfactante
2	Água destilada
3	Álcool isopropílico
4	Ácido sulfúrico
5	Peróxido de hidrogênio
6	Toluol
7	Nitrogênio
8	Octadeciltriclorosilano (surfactante)
9	Banho ultrassônico
10	Estufa de secagem
11	Mini-morsa
12	Espaçadores de Milar
13	Celulose
14	Vidrarias auxiliares (béqueres, pipetas, placa de petri, etc.)
15	Cola epóxi e araldite

Figura 4.8: Ilustração da montagem de uma célula do cristal líquido. Direção esfreg.



Fonte:[43].

Feito todos os processo, discutidos anteriormente, agora é preciso finalizar a montagem das células. Para células com alinhamento homeotrópico, cortamos dois pedaços finos de espaçadores Milar para poder colocar entre as lâminas. Usando uma mini-morsa para estabilizar a configuração, como ilustrada na figura 4.8 e também para deixar a célula com um espaço bem mais próximo da espessura do espaçador utilizado. Para o alinhamento planar, realizamos a mistura da cola araldite com a celulose. Nesse processo a celulose funciona como espaçador e assim conseguimos, células com espaçamento entorno de 10 $\mu m.$ 

Para lâminas que possuem superfície condutora, devemos usar um multímetro e identificar quais são essas faces condutoras, para que em seguida colocá-las voltadas uma para outra no porta amostra. Para vedar o porta amostra, aplica-se a cola epóxi nas laterais. Agora resta realizar o preenchimento que é feito via capilaridade, pois para os nossos cristais líquidos que apresentam uma alta viscosidade, foi preciso aquecer até chegar na fase isotrópica e assim fazer o preenchimento sem muitos problemas.

### 4.4 Aparato Experimental

A figura 4.9 mostra a ilustração do arranjo experimental do z-scan montado no GLAP (Laboratório de Líquidos Anisotrópicos e polímeros). A excitação na amostra é realizada por um laser Nd : YVO4 Verdi-V6 Coherent, com comprimento de onda de 532 nm polarizado na vertical. Também usamos um polarizador Newport, referência 10LP - VIS - B assim garantimos a polarização na vertical. Também foi montado um telescópio para modular e reduzir o diâmetro do feixe, que possui duas lentes com focos distintos  $f_1 = 10$ cm e  $f_2 = 5$ cm. O feixe foi modulado no ponto focal  $f_1$ , com auxilio de um chopper da empresa Stitec, com a frequência fixada em 7Hz produzindo um tempo de excitação de 70 milissegundos. Foi colocado uma lente convertente de plano focal  $f_3=15$  cm para focalização na amostra com posição de z = 0.

O deslocamento da amostra ao longo do eixo z foi feito por um translador linear motor M - ILS250PP com controlador ESP301, ambos da empresa Newport. Antes da incidência do feixe na amostra foi colocado uma placa de quarto de onda, para gerar uma onda circular (para as medidas com o cristal líquido colestérico) e logo após a placa também colocamos um divisor de feixe ao passo que o feixe refletido incidisse em um detector de referência para poder eliminar algumas instabilidades na potência do laser enquanto o outro feixe foi transmitido para outra parte, que após passar pela amostra irá incidir num segundo detector situado em um campo distante na posição z=150 cm, cuja área de excitação foi controlada por uma íris cujo o diâmetro é de 1 mm. Esses detectores são do modelo PDA36A da empresa ThorLabs. Também foram utilizados filtros de densidade neutra nos detectores para evitar uma possível saturação no sinal medido. Utilizamos um medidor de potência modelo 1936 - C, para controlar a potência de excitação da empresa Newport, sempre utilizado antes de cada medida. Aquisição dos dados, eram acompanhadas por um osciloscópio Tektronix, modelo TDS2022B.



Figura 4.9: Representação do aparato de varredura Z resolvido no tempo

Fonte: Autor, 2022

Neste trabalho estudamos os efeitos não lineares dos cristais líquidos 8CB, na fase esmética-A, e do Pelargonato de Colesterila, na fase colestérica. Para os estudos com o cristal líquido 8CB, utilizamos o forno HS400 da empresa Instec, com controlador STC200 com precisão de 0, 1<sup>o</sup> C, que consegue variar a temperatura na amostra entre a temperatura ambiente e 400° C. O forno foi colocado no motor na posição, no intuito do feixe incidir normal a amostra. Assim, o ângulo em relação ao eixo óptico e a direção de propagação do feixe excitado foi de 0<sup>0</sup>, pois foi com o alinhamento homeotrópico do porta amostra que determinou o eixo óptico. A temperatura foi variada para cada varredura em 0,2<sup>0</sup> C, com um intervalo de 10 minutos após a estabilização da temperatura da amostra, de forma a garantir o equilíbrio térmico do sistema. Para medidas realizadas com aplicação de campo elétrico externo foi usado uma fonte de tensão da empresa Tektronix, modelo 2200–32–3, onde aplicamos campos variando de 0,5 V até 4,0 V, para 2<sup>0</sup> C abaixo e acima da transição de fase e também longe da transição. Para os estudos com o cristal líquido Pelargonato de Colesterila, onde foi utilizado um forno INSTEC HCS412W conectado a um controlador de temperatura mK2000, com precisão de 0,001K. Neste caso, o forno também foi colocado no motor na posição, no intuito do feixe incidir normal sobre a amostra. A variação na temperatura da amostra, em cada varredura foi de 0,2<sup>0</sup> C, com um intervalo de 15 minutos entre cada varredura para a estabilização da temperatura da amostra.

#### 4.4.1 Medida do perfil do feixe

Para os ajustes das curvas experimentais usamos as equações 3.115 e 3.118, com isso podemos definir um parâmetro crítico como também o parâmetro confocal,  $Z_c$ , do feixe focalizado, podendo ser definido por [1].

$$z_c = \frac{n_0 \pi w_0^2}{\lambda} \tag{4.1}$$

cujo,  $w_0$  é a cintura do feixe no ponto z de máxima intensidade axial,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente,  $n_0$  é o índice de refração do meio, que para nossa medida seu valor é 1, pois no ar  $n_0 = 2$  1.  $z_c$  representa a distâcia que o feixe percorre até que sua área transversal se curve apartir da posição  $(w_0)$ , que está relacionada com  $w\sqrt{2}w_0$  como ilustrado na figura 4.10.





Fonte: Autor, 2022

Para definição do parâmetro confocal e também da cintura do feixe foi utilizado um Pinhole 25  $\mu m$  da empresa Newport, modelo 900PH-25-High-Energy Pinhole Aperture, ( $25 \pm 2,5 \ \mu m$ ). Posicionando o Pinhole sobre o motor de passo e movendo-o ao longo da direção de propagação com variação no passo de 1 mm medindo a potência máxima transmitida pelo pinhole, usando o medidor de potência. Assim pode-se gerar o gráfico da figura 4.11, ajustando os dados pela relação:

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

sendo  $z_0$  a posição do foco da lente de acordo com a posição inicial do pinhole.



Figura 4.11: Medida da cintura do feixe



A posição z pode ser relacionada com o raio w do feixe pela relação:

$$w^{2}(z) = w_{0}^{2} \left( 1 + \frac{z^{2}}{z_{c}^{2}} \right), \qquad (4.3)$$

com o ajuste feito na equação 4.2, representado na linha sólida do gráfico, cujo os valores de  $z_c \in w_0$ , foram definidos pela variação na potência no decorrer da posição portanto:

- $z_c = 14,7 \text{ mm}$
- $w_0 = 50 \ \mu m$

#### 4.4.2 Microscopia de Luz Polarizada

A microscopia de luz polarizada é uma técnica para estudar materiais birrefringentes, materiais com propriedades ópticas anisotrópicas. O primeiro polarizador polariza a luz, enquanto o outro polarizador também chamado de analisador, é definido em um ângulo de 90° em relação ao primeiro, filtrando assim toda a luz. Isso permanece, se qualquer amostra opticamente isotrópica, como um líquido isotrópico por exemplo, for colocada entre os polarizadores cruzados. No entanto, se um material birrefringente como a maioria dos cristais e cristais líquidos é colocado entre os polarizadores cruzados, as propriedades ópticas variam com a orientação da luz incidente.

Os componentes básicos ópticos e mecânicos para uma microscopia são um microscópio de luz polarizada, uma câmera e o auxilio de um software para coletar as imagens 4.12. No mínimo, esse microscópio deve ser equipado com dois elementos de polarização linear, um dos polarizadores é colocado abaixo da platina dentro ou abaixo do condensador ou cobrindo a porta de saída da fonte de luz na base. O segundo polarizador (denominado analisador) é instalado acima da abertura traseira da objetiva em uma fenda do porta objetiva ou dentro de um tubo intermediário posicionado entre a estrutura e os tubos de observação.

O contraste da imagem surge da interação da luz polarizada com uma amostra birrefringente, que irá dividir a onda em duas componentes de onda individuais que são polarizadas em planos mutuamente perpendiculares. As velocidades dessas componentes são diferentes e varia com a direção de propagação através da amostra. Após ser transmitida as componentes da luz ficam desfasadas, e serão recombinados quando passam pelo analisador.

Quando um material anisotrópico é focalizado e girado 360°, ele aparecerá sequencialmente claro e escuro, dependendo do ângulo de incidência. Se o eixo longo da amostra for orientado em um ângulo de 45° com o eixo do polarizador o grau máximo de brilho será alcançado e o maior grau de extinção será observado quando os dois eixos coincidirem.



#### Figura 4.12: Microscópio de Luz Polarizada

#### Fonte: [94].

Durante a rotação em uma faixa de 360° a visibilidade da amostra irá oscilar entre claro e escuro quatro vezes, em incrementos de 90°. Isso se deve ao fato de que quando a luz polarizada incidir na amostra birrefringente com uma direção de vibração paralela ao eixo óptico, as vibrações de iluminação coincidem com o eixo principal da amostra e parecerá isotrópica. Se a orientação da amostra for alterada em  $45^{\circ}$  os raios de luz incidentes serão divididos pela amostra em componentes ordinários e extraordinários, que são então unidos no analisador para produzir padrões de interferência.

Como exemplo, vamos analisar uma amostra líquido-cristalina na fase mais simples, a fase nemática. O alinhamento onde será depositado o cristal líquido será o planar 4.3. A

amostra está posicionada entre os polarizadores cruzados 4.13.



Figura 4.13: Ilustração de uma configuração básica usada na microscopia de luz polarizada.

Fonte: [85]

Quando a fonte luminosa for acionada e passar pelo primeiro polarizador, o feixe luminoso adquire uma polarização linear, realizando um ângulo  $\beta$  com o vetor diretor  $\hat{n}$ . Como a amostra é um material birrefringente o feixe de luz será dividido em duas ondas, ordinária e extraordinária com polarização perpendicular. Entretanto a velocidade de propagação dessas ondas são diferentes, devido a birrefringência do material gerando uma diferença de fase entre as duas ondas. Consequentemente o feixe transmitido pela amostra vai ter o seu plano de polarização rotacionado em relação ao plano de polarização da luz incidente. Sendo assim, a intensidade da luz que passa pelo outro polarizador (analizador) irá depender dos índices de refrações ordinário e extraordinário,  $n_o$  e  $n_e$ , de  $\beta$  e da espessura d da amostra, sendo dada por:

$$I = I_0 \sin^2 2\beta \sin^2 \left[ \frac{\pi d}{\lambda_0} \left( \frac{n_e n_0}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_0^2 \sin^2 \theta}} - n_0 \right) \right],\tag{4.4}$$

sendo,  $I_0$  a intensidade da luz incidente sobre a amostra e  $\lambda_0$  é o comprimento de onda da luz. Neste caso  $\theta$  corresponde a um eventual ângulo que o vetor diretor faz com o eixo z. Porém, para o caso de uma amostra planar,  $\theta$  será zero.

As medidas de microscopia foram realizadas em um microscópico trinocular LT2000T AC, da empresa Bioval. Durante as medidas foi utilizado uma objetiva acromática 10x e a imagem foi adquirida por uma câmara de 3 megapixels com auxílio do software TS Viwer. O sistema para aquecimento utilizado foi um forno INSTEC HCS412W, conectado a um controlador de temperatura mK2000. O sistema de aquecimento apresenta resolução de 0,001K e taxa de aquecimento que pode ser controlado por meio do software Win Temp.

# 5

# Propriedades Não Lineares de Cristais líquidos Dopados com Nanobastões de Ouro

Neste capítulo investigamos à caracterização das propriedades ópticas de um cristal líquido esmético dopado com nanobastões de ouro. Usando a técnica de varredura Z, investigamos as alterações na birrefringência óptica de uma amostra homeotrópica após a exposição ao laser. Nossos resultados mostram que a dependência da posição da transmitância de campo distante exibe comportamentos diferentes conforme o ângulo de incidência é alterado, indicando que as distorções na frente de onda do feixe são governadas por diferentes mecanismos físicos. Mais especificamente, observamos que uma reorientação foto-induzida ocorre conforme a amostra é excitada na geometria de excitação oblíqua, que é caracterizada por uma contribuição óptica não linear para a birrefringência do cristal líquido. Além disso, a dependência da temperatura dos coeficientes refrativos e absortivos não lineares é investigada perto da transição de fase nemática-esmética-A. É analisada a dependência de uma não linearidade óptica em amostras esméticas, dando ênfase aos efeitos associados à introdução de nanobastões de ouro. Também vamos investigar os efeitos de um campo elétrico externo sobre o fenômeno de absorção não linear em um cristal líquido esmético dopado com nanobastões de ouro. Usando a técnica de varredura Z na configuração de incidência normal, mostramos que o campo elétrico forte tende a suprimir a absorção não linear na amostra esmética. O surgimento de uma não linearidade óptica em amostras esméticas é analisado, dando ênfase à interação entre os efeitos do campo externo e a auto-organização elástica mediada dos nanobastões de ouro.

## 5.1 Introdução

Cristais líquidos coloidais constituem uma classe importante de materiais, onde a interação entre hóspede-hospedeiro e o surgimento de distorções elásticas dá origem a uma grande variedade de fenômenos . Nesse contexto, os cristais líquidos dopados com nanopartículas metálicas têm despertado grande interesse na última década, devido à possibilidade de utilizá-los como materiais ativos em dispositivos eletro-ópticos com propriedades ópticas sintonizáveis [95, 39, 96]. Recentemente, vários estudos têm investigado a contribuição da ressonância plasmônica de superfície para as propriedades ópticas lineares e não lineares de cristais líquidos dopados com nanopartículas de ouro. Em particular, a excitação do plasmon afeta as partes reais e imaginárias dos índices de refração dos hospedeiros de cristal líquido [97, 98], devido ao surgimento de um campo elétrico local e a modificação subsequente da ordem de orientação em torno das nanopartículas hóspedeiras. Além disso, foi observado que a adição de nanopartículas de ouro induz um aumento significativo na eficiência de difração de amostras nemáticas, que está principalmente associado a uma variação térmica na birrefringência da amostra [99, 100, 101]. Na verdade, nanopartículas hospedeiras se comportam como fontes de calor sob razoável exposição ao laser, levando a um aumento no coeficiente termo-óptico das amostras [102, 103].

Embora os efeitos plasmônicos em cristais líquidos nemáticos tenham sido amplamente analisados, apenas alguns estudos foram dedicados à investigação de amostras esméticas dopadas com nanopartículas de ouro [98, 104, 40]. No entanto, os sistemas esméticos coloidais exibem uma rica fenomenologia associada à ordem posicional de quase-longo alcance que caracteriza a estrutura estratificada das fases esméticas. Perto da transição de fase nemática-esmética-A, medições de lentes térmicas em amostras homeotrópicas mostraram que os comportamentos críticos do coeficiente termo- óptico e da difusividade térmica são sensíveis ao formato das nanopartículas de ouro [91]. Além disso, um fenômeno de absorção não linear foi observado em amostras esméticas contendo nanobastões de ouro [91], indicando que o surgimento da ordem esmética afeta o alinhamento das partículas. De fato, foi observado que deslocamentos no ordenamento esmético induzem a automontagem de nanopartículas imersas em amostras sob condições de contorno híbrido [105]. Em cristais líquidos esméticos ferroelétricos, a introdução de nanoesferas de ouro leva a um aumento pronunciado da inclinação óptica [40], que é acompanhada pela redução da tensão de limiar e o aumento do contraste óptico

## 5.2 Resultados

Os nanobastões de ouro foram preparados em solução aquosa pelo método mediado por sementes [90], com o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente de cobertura. Tal agente de proteção permaneceu estável durante a troca de solventes e subsequente processo de transferência para o cristal líquido, com uma ancoragem homeotrópica sendo esperada na superfície do colóide. A fim de obter partículas convidadas bem separadas, as nanopartículas estudadas foram dispersas no composto 4 - octil - 4' - cianobifenil(8CB) em uma concentração de baixo peso (c = 0,02% em peso), onde nenhum agregadovisível foi observado no sistema resultante.

O 8CB exibe uma transição de fase isotrópica-nemática em  $T_{NI}$  = 313,5 K e uma

transição nemática-esmética-A em  $T_{AN} = 306,5$  K. Este composto exibe uma boa estabilidade química após exposição a laser e foi adquirido da Sigma-Aldrich, sendo usado sem purificação adicional.

Amostras homeotrópicas foram preparadas tratando superfícies de vidro limpas com surfactante. Espaçadores foram usados para manter a espessura da célula em  $\ell_0 = 100 \mu m$ . As células foram preenchidas por capilaridade na fase isotrópica de 8CB ( $T \simeq 323$ K) e resfriadas lentamente até a temperatura ambiente. As amostras foram observadas sob um microscópio de polarização cruzada para garantir o alinhamento e uniformidade. Além disso, os espectros de extinção de células preenchidas foram registrados usando um espectrômetro UV-VIS (USB2000, Ocean Optics). As amostras foram colocadas em um forno com temperatura controlada na precisão de 0,1 K, sendo a temperatura da amostra variada em etapas de  $\Delta T = 0,2$  K, a uma taxa de 0,1 K/min. Após atingir a temperatura desejada, as medições foram realizadas após um tempo de espera de 20 minutos para certificar que o sistema atingiu a configuração de equilíbrio.

Com o objetivo de investigar as propriedades ópticas não lineares da dispersão de nanobastões de ouro em cristais líquidos esméticos, empregamos a técnica de varredura Z usando um laser de estado sólido com bombeamento de diodo CW linearmente polarizado (DPSS) a  $\lambda = 532$  nm como fonte de luz. O feixe de laser apresentou um perfíl gaussiano com polarização vertical bem definida e a potência do laser utilizada para excitação na amostra foi P = 1,0 - 4,0 mW. O feixe de laser foi focalizado por uma lente com comprimento focal de 15 cm, que proporcionou uma cintura mínima de  $\omega_0 = 50\mu m$ , resultando em uma distância confocal  $z_c = 14,7$  mm. A amostra foi movida para a frente e para trás ao longo do eixo z em torno da cintura mínima do feixe laser durante a medição, com uma única etapa de deslocamento de 5 mm. Usando uma íris centrada ao longo da direção de propagação do feixe, a transmitância de campo distante foi medida em função da posição da amostra, z, nas configurações de aberturas de íris fechadas (S = 0,1) e totalmente abertas (S = 1). A amostra foi excitada em diferentes geometrias de incidência, sendo determinada pelo ângulo relativo entre o diretor nemático não perturbado e a direção de propagação,  $\phi$ .

Os espectros de extinção da amostra homeotrópica 8CB contendo nanobastões de ouro são exibidos na Fig.5.1. Os espectros foram registrados em temperaturas distintas, usando uma fonte de luz não polarizada. Na fase nemática, observamos as ressonâncias típicas de plasmon de superfície de nanobastões de ouro apresentando um comprimento médio de L = 40 nm, com uma razão de aspecto em torno de r = 2,5. Mais especificamente, o espectro apresenta dois picos localizados em  $\lambda_t = 527$  nm e  $\lambda_l = 680$  nm, correspondendo respectivamente às ressonâncias plasmônicas de superfície transversal e longitudinal [106]. Além disso, é possível notar que a banda de plasmon longitudinal exibe uma extinção maior do que a transversal, indicando que o alinhamento dos nanobastões de ouro se desvia do diretor nemático de campo distante. Embora a ordem nemática induza uma ordem orientacional de longo alcance de nanobastões de ouro ao longo do diretor de campo distante [107], as flutuações térmicas tendem a randomizar o alinhamento dos nanobastões, favorecendo a excitação da banda de plasmon longitudinal. Um cenário diferente é observado abaixo para a temperatura de transição nemático-esmética-A, onde uma pequena mudança para o azul ocorre no espectro conforme a temperatura é reduzida. Em particular, notamos uma forte supressão no pico de extinção correspondente à ressonância de plasmon de superfície longitudinal. Tal comportamento pode estar associado ao surgimento da ordem esmética, que tende a reduzir as flutuações orientacionais dos nanobastões de ouro ao redor do diretor de campo distante.

Figura 5.1: Espectros de extinção de uma amostra homeotrópica de 8CB contendo nanobastões de ouro. Observe que as bandas de plasmon transversais e longitudinais são altamente sensíveis à temperatura da amostra, indicando que a ordem nemática e esmética desempenham um papel importante no alinhamento médio de partículas hospedeiras anisotrópicas. A inserção mostra uma imagem TEM dos nanobastões de ouro dispersos no hospedeiro de cristal líquido.



#### Fonte: Autor, 2022

Na Fig. 5.2, apresentamos a dependência de posição da transmitância normalizada de campo distante através de uma abertura fechada de uma amostra homeotrópica de 8CB contendo nanobastões de ouro, considerando diferentes ângulos de incidência. A temperatura da amostra foi fixada em 309 K, bem acima da temperatura de transição nemáticaesmética-A. Na configuração de incidência normal ( $\phi = 0^0$ ), observamos a assinatura típica de vale e pico de uma medição de z-scan em uma amostra com comportamento de auto focalização, conforme mostrado na Fig.5.2 (a).

Figura 5.2: Transmitância de varredura Z normalizada de uma amostra homeotrópica de 8CB contendo nanobastões de ouro (círculos cinza), para diferentes ângulos de incidência: (a)  $\phi = 0^0$  (incidência normal) e (b)  $\phi = 5^0$  (incidência oblíqua). A temperatura da amostra foi fixada em 309 K, bem acima da temperatura de transição nemática-esmética-A. As linhas sólidas vermelhas e tracejadas azuis correspondem às curvas de melhor ajuste usando os modelos SB e LT, respectivamente. Observe que a forma funcional da transmitância normalizada é fortemente sensível ao ângulo de incidência, indicando que as mudanças de birrefringência são governadas por diferentes mecanismos físicos.



Fonte: Autor, 2022

Em particular, notamos que a separação pico-vale é em torno de  $3.4z_c$ , sugerindo que a mudança de fase na frente de onda do feixe está principalmente associada à formação de uma lente térmica na amostra. Tal suposição pode ser verificada usando o modelo SB e LT para ajustar os dados experimentais. Como se pode notar, a dependência da posição da transmitância normalizada pode ser adequadamente ajustada pelo modelo lente térmica com  $\theta = -0.077$  rad. Este resultado indica que a geração de calor a partir do

decaimento não radiativo da excitação dos plasmons em partículas hóspedeiras induz uma variação térmica na birrefringência da amostra após a exposição ao laser na configuração de incidência normal. Um cenário distinto é observado na configuração de incidência oblíqua com  $\phi \approx 5^{0}$ , conforme mostrado na Fig. 5.2 (b). Embora o comportamento de auto focalização seja preservado, a separação pico-vale é fortemente reduzida para  $1.8z_c$ , revelando que a mudança de fase na frente de onda do feixe não pode mais ser atribuída ao fenômeno da lente térmica. Mais especificamente, uma reorientação induzida opticamente do diretor nemático ocorre em amostras homeotrópicas na incidência oblíqua do laser, dando origem a uma resposta óptica não linear [58, 108]. Apesar da geração de calor a partir da excitação de plasmon de nanobastões de ouro, essa reorientação nemática induzida pelo campo óptico tende a se tornar o principal mecanismo físico por trás do deslocamento de fase na frente de onda do feixe, sendo caracterizada por uma contribuição não linear para a birrefringência da amostra. De fato, a dependência da transmitância de campo distante na posição da amostra é razoavelmente ajustada pelo modelo Sheik-Bahae mesmo para um pequeno ângulo de incidência, com  $\Delta \Phi_0 = -0.523$  rad. Considerando o regime de pequeno ângulo de reorientação para uma amostra homeotrópica de cristal líquido, espera-se que a contribuição não linear para a birrefringência dependa do ângulo de incidência,  $\phi$ , conforme a seguir [58, 109]:

$$n_2 = \left[\frac{\epsilon_a^2 d^2}{24cK_1}\right] \sin^2\left(2\phi\right). \tag{5.1}$$

Aqui,  $\epsilon_a$  é a anisotropia dielétrica para um campo elétrico óptico,  $K_1$  é a constante elástica splay, e c é a velocidade da luz no vácuo. Usando  $\epsilon_a = 0.48$ ,  $\phi = 5^0$  e  $K_1 = 5,40 \times 10^{-7} dyn$  [110], estimamos  $n_2 \simeq 1,79 \times 10^{-5} cm^2/W$ , para o cristal líquido 8CB não dopado. Considerando  $\Delta \Phi_0 = -0.523$ , obtemos  $n_2 \simeq 3,48 \times 10^{-5} cm^2/W$  para a amostra 8CB contendo nanobastões de ouro, que é quase o dobro do valor estimado para a amostra não dopada. Tal resultado indica que a adição de nanobastões de ouro amplifica os efeitos do campo óptico na reorientação nemática. Na verdade, estudos anteriores relataram que a adição de nanobastões de ouro induz uma redução pronunciada na constante elástica de espalhamento [111, 112, 113] e na tensão de limiar [113, 39] dos cristais líquidos de cianobifenil, enquanto a anisotropia dielétrica é ligeiramente aumentada [114]. Figura 5.3: Dependência da temperatura com o índice de refração não linear,  $n_2$ , para uma amostra homeotrópica de 8CB contendo nanobastões de ouro. A linha tracejada é mostrada para orientar. Observe que o índice de refração não linear exibe um aumento pronunciado na vizinhança da transição de fase nemática-esmética-A.



Fonte: Autor, 2022

A dependência de temperatura da contribuição não linear para o índice de refração é apresentada na Fig. 5.3. Aqui, é possível observar um aumento pronunciado do índice de refração não linear próximo à temperatura de transição nemática-esmética-A,  $T_{AN} =$ 306,5 K. Esse resultado está em contraste com o comportamento térmico previsto pela equação 5.1. Em particular, a anisotropia dielétrica tende a exibir um pequeno aumento como  $T \rightarrow T_{AN}$ , enquanto a constante elástica de espalhamento permanece inalterada [115, 116]. No entanto, o aumento anômalo do índice de refração não linear pode estar associado a uma mudança induzida termicamente no ângulo relativo entre o campo óptico e o diretor nemático. Mais especificamente, um fenômeno de reorientação não homogênea pode ocorrer devido ao surgimento de uma instabilidade espacial na ordem orientacional de uma amostra homeotrópica na vizinhança da transição de fase nemática-esmética-A [117, 118]. Tal instabilidade espacial corresponde às distorções no diretor nemático resultantes do aumento da anisotropia elástica perto da transição de fase nemática-esmética-A [117], quando um campo externo é aplicado [119] ou flutuações orientacionais na condição de ancoragem homeotrópica ocorre [118]. À medida que a anisotropia elástica da fase nemática aumenta, a instabilidade espacial tende a modificar o ângulo relativo entre o diretor e a direção de propagação do feixe, levando assim a um aumento na resposta óptica não linear da amostra como  $T \to T_{AN}$ . Abaixo da temperatura de transição, a instabilidade espacial no diretor nemático é suprimida à medida que a ordem esmética emerge, devido ao alto custo energético associado à compressão das camadas esméticas. Como consequência, a contribuição não linear para o índice de refração diminui significativamente à medida que a ordem esmética se torna bem estabelecida.

Figura 5.4: Transmitância de varredura Z normalizada de nanobastões de ouro dopados com 8CB em diferentes temperaturas: T = 302K (círculos cinza) e T = 305 K (quadrados vermelhos). As medições de varredura Z foram realizadas na configuração de uma abertura totalmente aberta. As linhas azul e vermelha correspondem aos melhores ajustes usando a Eq.3.111.



Fonte: Autor, 2022

Vamos agora considerar o surgimento de um fenômeno de absorção não linear na fase esmética associada à adição de nanobastões de ouro. Na Fig.5.4, apresentamos a transmitância normalizada de campo distante de uma amostra homeotrópica 8CB dopada com nanobastões de ouro para medições de varredura z realizadas na configuração de abertura totalmente aberta (S = 1). Novamente consideramos o regime de incidência oblíqua, com  $\phi = 5^{\circ}$ . Perto da temperatura de transição (T = 305 K), observamos que a transmitância normalizada permanece quase constante conforme a amostra é movida em torno do foco na posição, z = 0. Conforme a temperatura é reduzida, a transmitância normalizada exibe um máximo no ponto focal na posição (z = 0), que é típica de uma saturação na absorção de um único fóton. Este fenômeno não linear é fortemente sensível à temperatura da amostra, sendo pronunciado bem abaixo da temperatura de transição nemático-esmética-A. Este resultado sugere que a não linearidade absortiva está associada principalmente à supressão das flutuações orientacionais dos nanobastões de ouro devido ao surgimento da ordem esmética. É importante ressaltar que esta resposta óptica não linear também pode ser observada na geometria de incidência normal [91], indicando que a orientação relativa entre o diretor nemático e o campo elétrico óptico não desempenha um papel significativo neste fenômeno.

Figura 5.5: Dependência da temperatura do coeficiente de absorção não linear,  $\beta$ , de amostras homeotrópicas de 8CB dopadas com nanobastões de ouro. A linha tracejada é mostrada para orientar os olhos. Observe que o coeficiente de absorção não linear tende a um valor constante bem abaixo da temperatura de transição nemática-esmética-A, refletindo o grau de ordenação dos nanobastões dentro do hospedeiro esmético conforme a temperatura é reduzida.



Fonte: Autor, 2022

Na Fig. 5.5, apresentamos a dependência da temperatura de  $-\beta$  para a amostra homeotrópica de 8CB contendo nanobastões de ouro. Em particular, o coeficiente de absorção não linear foi obtido a partir dos melhores ajustes das medições de Z-scan na configuração de abertura totalmente aberta (S = 1), usando o modelo SB definido na Eq.3.111. Como se pode observar, o valor absoluto do coeficiente de absorção não linear aumenta à medida que a temperatura da amostra é reduzida, atingindo um valor constante bem abaixo da temperatura de transição nemático-esmética-A. Tal comportamento parece refletir o grau de ordenação dos nanobastões à medida que a temperatura é reduzida. Mais especificamente, a presença de partículas hóspedes induz a formação de deslocamentos na estrutura esmética em camadas, dando origem a uma auto-organização dos nanobastões a fim de reduzir o alto custo de energia associado às distorções elásticas na ordem esmética. Como consequência, a configuração de equilíbrio pode favorecer o alinhamento de nanopartículas alongadas, levando à saturação da absorção linear das bandas de plasmon. Um comportamento semelhante foi observado em filmes poliméricos, onde uma não linearidade absortiva aumentada é obtida a partir do alinhamento dos nanobastões induzido pelo alongamento do filme [120]. É importante destacar que a redução das distorções elásticas foi identificada em estudos anteriores como o principal mecanismo por trás da formação de matrizes lineares e curvas de nanopartículas esféricas em amostras homotrópicas de 8CB nas proximidades da transição de fase nemático-esmética-A [121] Além disso, defeitos lineares na fase esmética-A podem prender nanopartículas hóspedeiras com uma forma semelhante a um bastão, resultando na formação de conjuntos lineares alinhados

ao longo das linhas de defeito [105].

Também investigamos os efeitos de um campo elétrico externo na absorção não linear das amostras de cristais líquidos, utilizando a configuração de abertura aberta (S=1). Objetivando a investigação da absorção não linear em cristais líquidos esméticos, as medidas de varredura Z foram realizadas em T = 302 K, bem abaixo da temperatura de transição nemático-esmética-A. A amostra foi excitada na geometria de incidência normal.

Na configuração experimental em que uma abertura totalmente aberta é usada, a técnica de varredura Z torna-se insensível aos efeitos associados a uma não linearidade refrativa pura [1]. Como consequência, pode-se obter uma não linearidade absortiva (absorção saturada) a partir da variação da transmissão de campo distante quando a amostra é movida em torno da posição da cintura mínima do feixe (z = 0). Para um feixe gaussiano, a dependência da transmitância normalizada, T, na posição da amostra ao longo do eixo z pode ser expressa por:

$$T_z \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2\sqrt{2}[1 + (z/z_0)^2]},$$
(5.2)

onde  $\beta$  é o coeficiente de absorção não linear,  $I_0$  é a intensidade incidente e  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha \ell_0})/\alpha$ , com  $\alpha$  sendo o coeficiente de absorção linear. É importante enfatizar que essa equação é válida para  $\beta I_0 L_{eff} \ll 1$ . A origem da não linearidade absortiva pode estar associada a uma saturação da absorção de um único fóton ( $\beta < 0$ ) ou a uma absorção multifotônica ( $\beta > 0$ ). Em particular, o fenômeno da absorção não linear saturável é marcado por um perfil de transmitância simétrica exibindo máximo em z = 0. Por outro lado, um fenômeno de absorção multifotônica é caracterizado por um perfil de transmitância simétrico exibindo mínimo em z = 0.

Na figura 6.1, exibimos a dependência de posição típica da transmissão normalizada de campo distante de uma amostra homeotrópica 8CB contendo nanobastões de ouro, para medições de varredura Z realizadas na configuração de abertura totalmente aberta (S = 1). As medidas de varredura Z foram realizadas em T = 302 K. A amostra esmética homeotrópica foi submetida a diferentes valores do campo elétrico externo, com E =  $V/\ell_0$ . Aqui, V corresponde à tensão aplicada na amostra. Como se pode observar, um fenômeno de absorção não linear ocorre na amostra esmética dopada com nanobastões de ouro, correspondendo a uma saturação da absorção linear, conforme mostrado em 6.1 (a). Tal fenômeno está principalmente associado à redução das flutuações de orientação dos nanobastões devido ao alto custo de energia para perturbar as camadas esméticas.

Figura 5.6: A dependência da posição da transmitância normalizada de campo distante de uma amostra 8CB homeotrópica contendo nanobastões de ouro, para medições de varredura Z realizadas na configuração de abertura totalmente aberta (S = 1). Diferentes valores do campo elétrico são considerados: V = 0V (E = 0), 1V ( $E = 1 \times 10^{-2}V/cm$ ), 2V ( $E = 2 \times 10^{-2}V/cm$ ) V = 4V ( $E = 4 \times 10^{-2}V/cm$ ). As linhas sólidas e tracejadas correspondem às curvas de melhor ajuste usando a Eq.6.1. Observe que o campo elétrico tende a suprimir o fenômeno de absorção não linear, indicando que o alinhamento médio dos nanobastões de ouro é perturbado pelo campo externo.



Fonte: Autor, 2022

Conforme o campo elétrico é elevado acima de um limite, observamos que a dependência da posição da transmitância normalizada de campo distante é fortemente afetada pelo campo. Em particular, notamos que o campo elétrico tende a suprimir a absorção não linear nas amostras, indicando que a ordem de orientação dos nanobastões de ouro é modificada pela aplicação do campo externo. De fato, um campo elétrico estático tende a arrastar as nanopartículas de ouro devido à força da eletroforese [122], levando à redução do fenômeno de absorção saturável.

### 5.3 Conclusão

Em resumo, estudamos a dependência das propriedades ópticas não lineares com a temperatura em uma amostra homeotrópica de 8CB contendo nanobastões de ouro. A análise dos espectros de extinção revelou que as flutuações térmicas no alinhamento dos nanobastões de ouro são fortemente suprimidas na fase esmética, indicando que a ordenação esmética pode desempenhar um papel importante nos fenômenos de auto-organização envolvendo partículas hospedeiras anisotrópicas. Usando a técnica de varredura Z na configuração de abertura fechada, mostramos que as mudanças na birrefringência da amostra podem ser governadas por mecanismos físicos distintos, dependendo do ângulo relativo entre o diretor de campo distante e o vetor de onda do feixe de laser de excitação. Em particular, nosso resultado demonstrou que o fenômeno de lente térmica é o principal mecanismo por trás das mudanças na birrefringência da amostra na configuração da incidência normal, enquanto a reorientação óptica induzida do diretor nemático torna-se a principal contribuição na excitação oblíqua do laser. Além disso, verificou-se que a adição de nanobastões de ouro amplifica o fenômeno de reorientação óptica induzida na amostra de cristal líquido homeotrópico, apresentando um índice de refração não linear maior do que um não dopado. Próximo à transição de fase nemática-esmética-A, observou-se que a contribuição não linear para a birrefringência de cristal líquido exibe um comportamento crescente anômalo, que pode estar associado ao surgimento de uma instabilidade espacial na ordem orientacional de uma amostra homeotrópica como o aumento da anisotropia elástica [117, 119]. Em medições com Z-scan realizadas na configuração de abertura totalmente aberta, notamos que uma resposta absortiva não linear ocorre no cristal líquido 8CB contendo nanobastões de ouro apenas em temperaturas onde a ordem esmética está bem estabelecida. Mais especificamente, observou-se que o valor absoluto do coeficiente de absorção não linear aumenta gradativamente até atingir um valor constante à medida que a temperatura da amostra é reduzida. Tal comportamento parece estar diretamente relacionado ao aprimoramento na ordenação orientacional das nanopartículas alongadas, o que tende a reduzir o alto custo de energia associado à distorção elástica na estrutura esmética [98]. Na verdade, estudos anteriores relataram que o alinhamento eficaz de nanobastões de ouro em filme polimérico esticado dá origem a um fenômeno de absorção saturável [120]. Os presentes resultados mostram que a introdução de nanobastões de ouro em amostras esméticas pode ser um procedimento viável para a obtenção de nanoestruturas montadas com propriedades ópticas não lineares ajustáveis. Estudamos como um campo elétrico externo afeta o fenômeno de absorção não linear em um cristal líquido esmético dopado com nanobastões de ouro. Usando a técnica de varredura Z na configuração de incidência normal e abertura totalmente aberta, mostramos que um forte campo elétrico pode ser usado para suprimir a absorção não linear na amostra esmética. Tais resultados sugerem que o campo elétrico modifica o alinhamento efetivo dos nanobastões

de ouro que é induzido por ordenação esmética. Mais especificamente, uma força de eletroforese ocorre nos nanobastões de ouro à medida que o campo aplicado nas amostras esméticas é aumentado [122], modificando o alinhamento dos nanobastões de ouro.

# 6

# Efeitos de Campo Elétrico Externo na Absorção Não Linear de CL Esméticos Contendo Nanobastões de Ouro

Neste capítulo investigamos os efeitos de um campo elétrico externo sobre o fenômeno de absorção não linear em um cristal líquido esmético dopado com nanobastões de ouro. Usando a técnica de varredura Z na configuração de incidência normal, mostramos que o campo elétrico forte tende a suprimir a absorção não linear na amostra esmética. O surgimento de uma não linearidade óptica em amostras esméticas é analisado, dando ênfase à interação entre os efeitos do campo externo e a auto-organização elástica mediada dos nanobastões de ouro.

# 6.1 Introdução

As propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos nemáticos têm sido extensivamente estudadas devido ao seu potencial de aplicação em diferentes dispositivos eletroópticos [17]. Em particular, uma grande variedade de fenômenos pode estar associada à enorme resposta óptica não linear de materiais nemáticos, como efeito fotorrefrativo [108, 126], mistura de ondas degeneradas [127] e propagação de ondas solitárias [128]. De fato, as amostras nemáticas apresentam um grande índice de refração não linear, que resulta de diferentes mecanismos físicos, como flutuações de densidade [17], reorientação do diretor [29] e efeitos térmicos [129].

Na última década, diversos estudos foram realizados em amostras de cristais líquidos dopados com nanopartículas de ouro, visando a investigação da contribuição da ressonância plasmônica de superfície nas propriedades ópticas dos hospedeiros anisotrópicos. Mais especificamente, a excitação do plasmon dá origem a um campo elétrico local e a subsequente mudança na ordem de orientação em torno das nanopartículas hóspedeiras, levando assim à modificação nas partes real e imaginária da susceptibilidade elétrica dos hospedeiros de cristal líquido [95]. Medições da eficiência de difração em amostras nemáticas revelaram que a adição de nanopartículas de ouro leva ao aumento da variação térmica na birrefringência da amostra [99, 101], com nanopartículas convidadas se comportando como fontes de calor sob exposição a laser razoável. Além disso, uma absorção óptica não linear foi observada em amostras esméticas contendo nanobastões de ouro bem abaixo da temperatura de transição nemática-esmética-A [91], sendo associada à supressão das flutuações orientacionais de nanobastões de ouro devido ao surgimento da ordem esmética

#### 6.2 Resultados

A fim de estudar a absorção óptica não linear da dispersão de nanobastões de ouro em cristais líquidos esméticos, empregamos a técnica de varredura Z resolvida no tempo usando um laser de estado sólido bombeado por diodo CW polarizado linear (DPSS) a  $\lambda$ = 532nm como fonte de luz . O feixe de laser apresentou um perfil gaussiano com uma polarização vertical bem definida e a potência do laser usada para excitar a amostra foi P =0,6-4,0 mW. O feixe de laser foi focado por uma lente com comprimento focal de 15cm, que proporcionou uma cintura mínima de  $\omega_0 = 50 \ \mu m$ , resultando em uma distância confocal  $z_c = 14,7$ mm. A amostra foi excitada na geometria de incidência normal. A amostra foi movida para frente e para trás ao longo do eixo z em torno da cintura mínima do feixe do laser durante a medição, com uma única etapa de deslocamento de 5mm. Usando uma íris centrada ao longo da direção de propagação do feixe, a transmitância do campo distante foi medida em função da posição z da amostra. Neste capítulo os efeitos de um campo elétrico externo na absorção não linear das amostras de cristais líquidos, utilizamos a configuração de abertura aberta(S=1). A representação esquemática da configuração experimental é apresentada na Fig. 3.9. Objetivando a investigação da absorção não linear em cristais líquidos esméticos, as medidas de varredura Z foram realizadas em T =302K, bem abaixo da temperatura de transição nemático-esmética-A.

Na configuração experimental em que uma abertura totalmente aberta é usada, a técnica de varredura Z torna-se insensível aos efeitos associados a uma não linearidade refrativa pura [1]. Como consequência, pode-se obter uma não linearidade absortiva (absorção saturada) a partir da variação da transmissão de campo distante quando a amostra é movida em torno da posição da cintura mínima do feixe (z = 0). Para um feixe gaussiano, a dependência da transmitância normalizada, T, na posição da amostra ao longo do eixo z pode ser expressa por:

$$T_z \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2\sqrt{2}[1 + (z/z_0)^2]},$$
(6.1)

onde  $\beta$  é o coeficiente de absorção não linear,  $I_0$  é a intensidade incidente e  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha \ell_0})/\alpha$ , com  $\alpha$  sendo o coeficiente de absorção linear. É importante enfatizar que essa equação é válida para  $\beta I_0 L_{eff} \ll 1$ . A origem da não linearidade absortiva pode estar associada a uma saturação da absorção de um único fóton ( $\beta < 0$ ) ou a uma absorção multifotônica ( $\beta > 0$ ). Em particular, o fenômeno da absorção não linear saturável é marcado por um perfil de transmitância simétrica exibindo máximo em z = 0. Por outro lado, um fenômeno de absorção multifotônica é caracterizado por um perfil de transmitância simétrico exibindo mínimo em z = 0.

Figura 6.1: A dependência da posição da transmitância normalizada de campo distante de uma amostra 8CB homeotrópica contendo nanobastões de ouro, para medições de varredura Z realizadas na configuração de abertura totalmente aberta (S = 1). Diferentes valores do campo elétrico são considerados: (a) V = 0V (E = 0) e (b) V = 4V ( $E = 4 \times 10^{-2} V/cm$ ). As linhas sólidas e tracejadas correspondem às curvas de melhor ajuste usando a Eq.6.1. Observe que o campo elétrico tende a suprimir o fenômeno de absorção não linear, indicando que o alinhamento médio dos nanobastões de ouro é perturbado pelo campo externo.



Fonte: Autor, 2022

Na figura 6.1, exibimos a dependência de posição típica da transmissão normalizada de campo distante de uma amostra homeotrópica 8CB contendo nanobastões de ouro, para medições de varredura Z realizadas na configuração de abertura totalmente aberta (S = 1). As medidas de varredura Z foram realizadas em T = 302K. A amostra esmética homeotrópica foi submetida a diferentes valores do campo elétrico externo, com E =  $V/\ell_0$ . Aqui, V corresponde à tensão aplicada na amostra. Como se pode observar, um fenômeno de absorção não linear ocorre na amostra esmética dopada com nanobastões de ouro, correspondendo a uma saturação da absorção linear, conforme mostrado em 6.1 (a). Tal fenômeno está principalmente associado à redução das flutuações de orientação dos nanobastões devido ao alto custo de energia para perturbar as camadas esméticas. Conforme o campo elétrico é elevado acima de um limite (V > 3,5V), observamos que a dependência da posição da transmitância normalizada de campo distante é fortemente afetada pelo campo. Em particular, notamos que o campo elétrico tende a suprimir a absorção não linear nas amostras, indicando que a ordem de orientação dos nanobastões de ouro é modificada pela aplicação do campo externo. De fato, um campo elétrico estático tende a arrastar as nanopartículas de ouro devido à força da eletroforese [122], levando à redução do fenômeno de absorção saturável.

# 6.3 Conclusão

Em resumo, estudamos como um campo elétrico externo afeta o fenômeno de absorção não linear em um cristal líquido esmético dopado com nanobastões de ouro. Usando a técnica de varredura Z na configuração de incidência normal e abertura totalmente aberta, mostramos que um forte campo elétrico pode ser usado para suprimir a absorção não linear na amostra esmética. Tais resultados sugerem que o campo elétrico modifica o alinhamento efetivo dos nanobastões de ouro que é induzido por ordenação esmética. Mais especificamente, uma força de eletroforese ocorre nos nanobastões de ouro à medida que o campo aplicado nas amostras esméticas é aumentado [122], modificando o alinhamento dos nanobastões de ouro.
### Bibliografia

- Sheik-Bahae, M., Said, A. A., and Van Stryland, E. W. Optics letters 14, 955–957 (1989).
- [2] Lagerwall, J. P. and Scalia, G. Current Applied Physics 12(6), 1387–1412 (2012).
- [3] dr Gennes, P. and Prost, J. The Physics of Liquid crystals. Oxford, New Iork, 2<sup>a</sup> edition, (1993).
- [4] Dunmur, D. and Sluckin, T. Soap, science and flat-screen TVs: a history of liquid crystals. Oxford University Press, (2010).
- [5] Carlescu, I. In Liquid Crystals-Self-Organized Soft Functional Materials for Advanced Applications. IntechOpen (2018).
- [6] Lu, F. and Nakanishi, T. Science and technology of advanced materials 16(1), 014805 (2015).
- [7] Agarwal, A., Lilly, G. D., Govorov, A. O., and Kotov, N. A. The Journal of Physical Chemistry C 112(47), 18314–18320 (2008).
- [8] Reinitzer, F. Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly 9, 421 (1888).
- [9] Lehmann, O. Zeitschrift fur Chemie 4, 462 (1889).
- [10] Vorlander, D. Ber. Deutsch Chem 40, 1970 (1907).
- [11] Friedel, G. Annales de Physique 18, 273–474 (1922).
- [12] Frank, F. C. Discuss. Faraday Soc. 25, 19 (1958).
- [13] Brown, G. H. and Shaw, W. G. The mesomorphic state-liquid crystals, volume 57. (1957).
- [14] Fergason, J. L. Molecular Crystals 1, 293 (1966).

- [15] Fergason, J. L. Applied Optics 7, 172 (1968).
- [16] Heilmeier, G., Zanoni, L., and Barton, L., editors. Dynamic scattering: A new electrooptic effect in certain classes of nematic liquid crystals, volume 56. Proceedings of the IEEE, Julho (1968).
- [17] Khoo, I.-C. Liquid Crystal. John Wiley and Sons, New Jersey,  $2^a$  edition, (2007).
- [18] S.Kumar. Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions. Cambridge, Cambridge, 1<sup>a</sup> edition, (2001).
- [19] Ferreira, V. R. Infoescola. Disponível em https://www.infoescola.com/quimica/compostostensoativos/Acesso em 09 de agosto (2020).
- [20] Puig, R. P. .
- [21] Jimenez, D. L. Actividades esfingomielinasa bacterianas y de mamíferos. Caracterización y efectos estructurales en membranas. PhD thesis, Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, (2009).
- [22] Raynes, P. (1993).
- [23] Finkelmann, H., Ringsdorf, H., and Wendorff, J. H. Die Makromolekulare Chemie 179, 273–276 (1978).
- [24] Dawson, J. J. Soc. Dyers Colour 99(7), 183–191 (1983).
- [25] Gregory, P. In High-Technology Applications of Organic Colorants, 7–13. Springer (1991).
- [26] Hugel, T., Holland, N. B., Cattani, A., Moroder, L., Seitz, M., and Gaub, H. E. Science 296(5570), 1103–1106 (2002).
- [27] Sekkat, Z., Wood, J., and Knoll, W. The Journal of Physical Chemistry 99(47), 17226–17234 (1995).
- [28] Lo, K.-Y., Huang, C.-Y., Lin, Y.-R., and Lee, C.-R.
- [29] Janossy, I. and Szabados, L. *Physical Review E* 58(4), 4598 (1998).
- [30] Jánossy, I. and Szabados, L. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials 7(04), 539–551 (1998).
- [31] Janossy, I. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials 8(03), 361–377 (1999).
- [32] Marrucci, L., Paparo, D., Vetrano, M. R., Colicchio, M., Santamato, E., and Viscardi, G. The Journal of Chemical Physics 113(22), 10361–10366 (2000).

- [33] Hegmann, T., Qi, H., and Marx, V. M. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 17(3), 483–508 (2007).
- [34] Cao, J., Sun, T., and Grattan, K. T. Sensors and actuators B: Chemical 195, 332–351 (2014).
- [35] Bohren, C. F. and Huffman, D. R. Absorption and scattering of light by small particles. (2008).
- [36] Lee, P. and Ramakrishnan, T. Reviews of Modern Physics 57, 287 (1985).
- [37] Liu, Q., Senyuk, B., Tang, J., Lee, T., Qian, J., He, S., and Smalyukh, I. I. *Physical review letters* 109(8), 088301 (2012).
- [38] Qi, H., Kinkead, B., and Hegmann, T. Advanced Functional Materials 18, 212–221 (2008).
- [39] Khatua, S., Manna, P., Chang, W.-S., Tcherniak, A., Friedlander, E., Zubarev,
  E. R., and Link, S. The Journal of Physical Chemistry C 114, 7251–7257 (2009).
- [40] Kaur, S., Singh, S., Biradar, A., Choudhary, A., and Sreenivas, K. Applied physics letters 91, 023120 (2007).
- [41] Bahr, C. and Kitzerow, H.-S. Chirality in liquid crystals. Springer, (2001).
- [42] Eliel, E. L., Wilen, S. H., Doyle, M. P., et al. (2001).
- [43] Bechtold, I. H. Revista Brasileira de Ensino de Fisica 27, 333–342 (2005).
- [44] Xiao, K., Fu, C., Karatzas, D., and Wuerger, S. *Displays* **32**(1), 17–23 (2011).
- [45] Collings, P. J. Liquid crystals: nature's delicate phase of matter. Princeton University Press, 1<sup>a</sup> edition, (2002).
- [46] Talapin, D. V., Lee, J.-S., Kovalenko, M. V., and Shevchenko, E. V. Chemical reviews 110, 389–458 (2009).
- [47] Kleman, M. Physical Review B 13, 3091 (1976).
- [48] Andrienko, D. Introduction to liquid crystals, volume 7. (2006).
- [49] Vertogen, G. and Jeu, W. Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals. Springer-Verlag, Berlin, 1<sup>a</sup> edition, (1988).
- [50] Leadbetter, A., Durrant, J., and Rugman, M. Molecular Crystals and Liquid Crystals 34(10), 231–235 (1976).

- [51] Brownsey, G. and Leadbetter, A. Physical Review Letters 44(24), 1608 (1980).
- [52] Rao, N., Trirup, Choudhury, D., Manoj, A., Paul, K., Tuluri, F., dutta choudhury, T., and Paul, M. *Liquid Crystals* 36, 409 06 (2009).
- [53] Chan, T.-N., Yeap, G.-Y., Yam, W.-S., Madrak, K., Zep, A., Pociecha, D., and Gorecka, E. Journal of Materials Chemistry 22(22), 11335–11339 (2012).
- [54] Chilaya, G. In *Chirality in liquid crystals*, 159–185. Springer (2001).
- [55] Mauguin, C. Bulletin de Minéralogie **34**(3), 71–117 (1911).
- [56] Kobashi, J., Yoshida, H., and Ozaki, M. Nature Photonics 10(6), 389–392 (2016).
- [57] Lagerwall, J. P. and Giesselmann, F. Chiral Liquid Crystals, 147–184.
- [58] Simoni, F. Nonlinear optical properties of liquid crystals and polymer dispersed liquid crystals. World Scientific, (1997).
- [59] Parker, M. Physica B + C 86, 1171–1176 (1977).
- [60] Franken, P., Hill, A., Peters, C. e., and Weinreich, G. Physical Review Letters 7, 118 (1961).
- [61] Jackson, J. D. and Fox, R. F. American Journal of Physics 67, 841–842 (1999).
- [62] Baldwin, G. C. An introduction to nonlinear optics. Springer Science & Business Media, (2012).
- [63] Shen, Y.-R. (1984).
- [64] Boyd, R. W. Nonlinear optics. Academic press, (2003).
- [65] Leite, R., Porto, S., and Damen, T. Applied Physics Letters 10, 100–101 (1967).
- [66] Valdueza-Felip, S. Nitride-based semiconductor nanostructures for applications in optical communications at 1.5 um. PhD thesis, 07 (2011).
- [67] Ya, B. Sov. Phys. JETP Lett **31**, 263 (1980).
- [68] Chen, J. and Chen, L. Journal of Physics D; Applied Physics 38, 1118 (2005).
- [69] Christodoulides, D. N., Khoo, I. C., Salamo, G. J., Stegeman, G. I., and Van Stryland, E. W. Advances in Optics and Photonics 2(1), 60–200 (2010).
- [70] Sheik-Bahae, M., Said, A., Wei, T.-H., Hagan, D. J., Van Stryland, E. W., et al. Quantum Electronics, IEEE Journal of 26, 760–769 (1990).

- [71] Weaire, D., Wherrett, B., Miller, D., and Smith, S. Optics Letters 4(10), 331–333 (1979).
- [72] Larsen, T., Bjarklev, A., Hermann, D., and Broeng, J. Optics Express 11, 2589–2596 (2003).
- [73] Alkeskjold, T., Lægsgaard, J., Bjarklev, A., Hermann, D., Anawati, A., Broeng, J., Li, J., and Wu, S.-T. Optics Express 12(24), 5857–5871 (2004).
- [74] Yang, Deng-Ke, S.-T. W. Fundamentals of liquid crystal devices. (2006).
- [75] Haller, I. Progress in solid state chemistry **10**, 103–118 (1975).
- [76] Li, J., Gauzia, S., and Wu, S.-T. Optics express 12, 2002–2010 (2004).
- [77] Sheldon, S., Knight, L., and Thorne, J. Applied optics **21**(9), 1663–1669 (1982).
- [78] Carter, C. A. and Harris, J. M. Applied optics 23(3), 476–481 (1984).
- [79] Whinnery, J. R. Accounts of Chemical Research 7(7), 225–231 (1974).
- [80] Born, M. Optik: Ein Lehrbuch der Elektromagnetischen Lichttheorie. Julius Springer, Berlin, 1<sup>a</sup> edition, (1933).
- [81] Gordon, J., Leite, R., Moore, R., Porto, S., and Whinnery, J. Journal of Applied Physics 36(1), 3–8 (1965).
- [82] Ma, H., Gomes, A., and de Araujo, C. B. Applied physics letters 59(21), 2666–2668 (1991).
- [83] Oliveira, L. and Zilio, S. Applied physics letters 65(17), 2121–2123 (1994).
- [84] Bauman, D. and Moryson, H. Journal of molecular structure 404(1), 113–120 (1997).
- [85] da Silva, L. M. O. Effects of fullerene addition on optical properties, thermal and electronic systems of smectic liquid crystals. PhD thesis, Universidade Federal de Alagoas, (2014).
- [86] Sons, J. W. . , 1 (1981-2020).
- [87] PA©rez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., Liz-MarzAjn, L. M., and Mulvaney, P. Coordination Chemistry Reviews 249(17), 1870–1901 (2005).
- [88] Vigderman, L., Khanal, B. P., and Zubarev, E. R. Advanced Materials 24(36), 4811–4841 (2012).

- [89] Nikoobakht, B. and El-Sayed, M. A. Chemistry of Materials 15(10), 1957–1962 (2003).
- [90] da Silva, M. G., Nunes, A. M., Meneghetti, S. M., and Meneghetti, M. R. Comptes Rendus Chimie 16(7), 640–650 (2013).
- [91] de Melo, P., Nunes, A., Omena, L., do Nascimento, S., da Silva, M., Meneghetti, M., and de Oliveira, I. *Physical Review E* 92(4), 042504 (2015).
- [92] Santos, L. J. d., Rocha, G. P., Alves, R. B., and Freitas, R. P. d. Química Nova 33(3), 680–693 (2010).
- [93] Pavlovich, V. and Shpilevsky, E. Journal of Applied Spectroscopy 77(3), 335–342 (2010).
- [94] Davidson, M. and Abramowitz, M. Olympus America Inc. and The Florida State University, Tech. Rep.[Online]. Available: http://microscopy. fsu. edu/primer/index. html (2014).
- [95] Liu, Q., Yuan, Y., and Smalyukh, I. I. Nano letters 14(7), 4071–4077 (2014).
- [96] Zhang, Y., Liu, Q., Mundoor, H., Yuan, Y., and Smalyukh, I. I. Acs Nano 9(3), 3097–3108 (2015).
- [97] Liu, Q., Senyuk, B., Tang, J., Lee, T., Qian, J., He, S., and Smalyukh, I. I. *Physical review letters* 109(8), 088301 (2012).
- [98] Pratibha, R., Park, K., Smalyukh, I., and Park, W. Optics express 17(22), 19459– 19469 (2009).
- [99] Kurochkin, O., Murugesan, Y. K., Bennett, T. P., D'alessandro, G., Reznikov, Y., Tang, B., Mehl, G. H., and Kaczmarek, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18(16), 11503–11512 (2016).
- [100] Lysenko, D., Ouskova, E., Ksondzyk, S., Reshetnyak, V., Cseh, L., Mehl, G., and Reznikov, Y. The European Physical Journal E 35(5), 1–7 (2012).
- [101] Podoliak, N., Bartczak, D., Buchnev, O., Kanaras, A. G., and Kaczmarek, M. The Journal of Physical Chemistry C 116(23), 12934–12939 (2012).
- [102] Acreman, A., Kaczmarek, M., and D'Alessandro, G. Physical Review E 90, 012504 (2014).
- [103] Lenart, V., Astrath, N., Turchiello, R., Goya, G., and Gómez, S. Journal of Applied Physics 123(8), 085107 (2018).

- [104] Pratibha, R., Park, W., and Smalyukh, I. Journal of applied physics 107(6), 063511 (2010).
- [105] Gryn, I., Lacaze, E., Carbone, L., Giocondo, M., and Zappone, B. Advanced Functional Materials 26(39), 7122–7131 (2016).
- [106] Link, S., Mohamed, M., and El-Sayed, M. The Journal of Physical Chemistry B 103(16), 3073–3077 (1999).
- [107] Senyuk, B., Glugla, D., and Smalyukh, I. I. *Physical Review E* 88(6), 062507 (2013).
- [108] Khoo, I. 117–139. Springer (1994).
- [109] Khoo, I., Williams, Y. Z., Lewis, B., and Mallouk, T. Molecular Crystals and Liquid Crystals 446, 233–244 (2006).
- [110] Bradshaw, M., Raynes, E., Bunning, J., and Faber, T. Journal de Physique 46(9), 1513–1520 (1985).
- [111] Vardanyan, K. K., Palazzo, E. D., and Walton, R. D. Liquid Crystals 38(6), 709–715 (2011).
- [112] Madhuri, P. L., Prasad, S. K., Shinde, P., and Prasad, B. Journal of Physics D: Applied Physics 49(42), 425304 (2016).
- [113] Mishra, M., Dabrowski, R. S., Vij, J. K., Mishra, A., and Dhar, R. Liquid Crystals 42(11), 1580–1590 (2015).
- [114] Sridevi, S., Prasad, S. K., Nair, G. G., DâBritto, V., and Prasad, B. Applied Physics Letters 97(15), 151913 (2010).
- [115] Jähnig, F. and Brochard, F. Journal de Physique **35**(3), 301–313 (1974).
- [116] Oswald, P. and Scalliet, C. *Physical Review E* 89(3), 032504 (2014).
- [117] Cladis, P. and Torza, S. Journal of Applied Physics 46(2), 584–599 (1975).
- [118] Pergamenshchik, V., Lelidis, I., and Uzunova, V. Physical Review E 77(4), 041703 (2008).
- [119] Chevallard, C. and Clerc, M. G. Physical Review E 65(1), 011708 (2001).
- [120] Arif, M., Liu, J., Zhai, L., and Khondaker, S. I. Applied Physics Letters 97(18), 243304 (2010).
- [121] Milette, J., Relaix, S., Lavigne, C., Toader, V., Cowling, S. J., Saez, I. M., Lennox,
  R. B., Goodby, J. W., and Reven, L. Soft Matter 8(24), 6593–6598 (2012).

- [122] Edwards, B., Engheta, N., and Evoy, S. Journal of Applied Physics 102(2), 024913 (2007).
- [123] Chen, S.-H. and Wu, J. Molecular Crystals and Liquid Crystals 87(3-4), 197–209 (1982).
- [124] Schymura, S. and Lagerwall, J. Deutschen Bunsen-Gesellschaft eV 37. Arbeitstagung Flussigkristalle (2009, Stuttgart), 1–4 (2009).
- [125] Hutchings, D. C., Sheik-Bahae, M., Hagan, D. J., and Van Stryland, E. W. Optical and Quantum Electronics 24(1), 1–30 (1992).
- [126] Pagliusi, P and Cipparrone, G. *Physical Review E* **69**(6), 061708 (2004).
- [127] Eichler, HJ and Hilliger, G and Macdonald, R and Meindl, P Physical Review E 78(25), 4753 (1997).
- [128] Conti, Claudio and Peccianti, Marco and Assanto, Gaetano. *Physical review letters* 92(11), 113902 (2004).
- [129] Esteves, J and Neto, AM Figueiredo. Liquid crystals 29(5), 733–742 (2002).

# 

## Anexos

#### Temperature dependence of the nonlinear optical response in smectic liquid crystals containing gold nanorods

R. S. Silva<sup>1</sup>, P. B. de Melo<sup>1</sup>, L. Omena<sup>1</sup>, A. M. Nunes<sup>2</sup>, M. G. A. da Silva<sup>2</sup>, M. R. Meneghetti<sup>2</sup>, and I. N. de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas 57072-970 Maceió-AL, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas 57072-970 Maceió-AL, Brazil

The present study is devoted to the investigation of the nonlinear optical properties of a smectic liquid crystal doped with gold nanorods. By using Z-scan technique, we investigate the changes in the optical birefringence of a homeotropic sample upon the laser exposure, considering the configuration of normal and oblique incidence. Our results reveal that the birefringence variations may be governed by distinct physical mechanisms, depending on the relative angle between the far-field director and the wavevector of the excitation laser beam. In particular, we observe that the position dependence of the far-field transmittance exhibits different behaviors as the incidence angle is changed, indicating that distortions in the beam wavefront may be associated with the thermal lens phenomenon or an optical-induced reorientation of the nematic director. The temperature dependence of the nonlinear refractive and absortive coefficients are investigated close to the smectic-A-nematic phase transition. A detailed analysis of the interplay between smectic order and plasmon resonance is performed, thus unveiling the capability of plasmonic liquid crystal to be used in optical devices.

PACS numbers: 61.30.Eb, 42.70.Df, 64.70.M-, 47.57.J-

#### I. INTRODUCTION

Colloidal liquid crystals constitute an important class of soft materials, where the interplay between the guesthost interaction and the emergence of elastic distortions gives rise to a large variety of fascinating phenomena. In this context, liquid crystals doped with metallic nanoparticles have attracted a remarkable interest over the past decade, due to the possibility of using them as the active materials in electrooptical devices with tunable optical properties [1-5]. In particular, the reorientation of the nematic director has been successful used as an efficient mechanism to tune the plasmon resonance of guest nanoparticles [3, 6-8]. Therefore, plasmonic liquid crystals have emerged as a promising system for the development of plasmonic colour filters [3, 7], tunable metamaterials [9, 10], and sensors [11, 12]. Further, the addition of gold nanoparticles has been identified as a feasible alternative to improve different physical properties of liquid-crystalline systems, such as the optical and electric Freedericksz thresholds [13], birefringence [14], and elastic constants [15].

Recently, several studies have investigated the contribution of the surface plasmon resonance to the linear and nonlinear optical properties of liquid crystals doped with gold nanoparticles [6, 9, 13, 14, 16–18]. In particular, the plasmon excitation affects the real and imaginary parts of the refractive indices of the liquid crystal hosts [6, 9, 14], due to the emergence of a local electric field and the subsequent modification of the orientational ordering around the guest nanoparticles. In fact, a reversible orientational switch from the homeotropic to the planar configuration has been obtained in nematic films from the amplification of gold nanoparticles [9]. Moreover, it has been observed that the addition of gold nanoparticles

induces a significant increase in the diffraction efficiency of nematic samples, which is mainly associated with a thermal variation in the sample birefringence [17, 19– 21]. Actually, guest nanoparticles behave as heat sources upon reasonable laser exposure, thus leading to an enhancement in the thermal-optical coefficient of the samples [16, 22]. Such a plasmonic photoheating effect has been exploited in the supression of the typical reflection band of cholesteric liquid crystals [23].

Although plasmonic effects in nematic liquid crystals have been widely analyzed, only a few studies have been devoted to the investigation of smectic samples doped with gold nanoparticles [9, 24–27]. However, colloidal smectic systems exhibit a rich phenomenology associated with the quasi-long range positional order that characterizes the stratified structure of smectic phases. A prominent example is the formation of stable dispersions of gold nanospheres in smectic-A films supported on solid substrates [9], where a progressive red-shift is observed in the absorption spectra as the concentration of nanoparticles is increased. In particular, atomic force micrographies of such films revealed that the layered structure of the smectic phase prevents the irreversible aggregation of gold nanoparticles exhibiting a diameter larger that the layer spacing [9, 24]. Close to the nematic-smectic-A phase transition, thermal lens measurements in homeotropic samples showed that the critical behaviors of the thermooptical coefficient and the thermal diffusivity are sensitive to the shape of gold nanoparticles [26]. Further, a nonlinear absorptive phenomenon was observed in smectic samples containing gold nanorods [26], indicating that the emergence of smectic order affects the alignment of the particles. In fact, it has been observed that dislocations in the smectic ordering induce the self-assembly of nanoparticles immersed in samples under hybrid boundary conditions [28, 29]. In ferroelectric smectic liquid

crystals, the introduction of gold nanospheres leads to a pronounced increase in the optical tilt [27], which is accompanied by the reduction of the threshold voltage and the enhancement of optical contrast.

The present study is devoted to the characterization of the optical properties of a smectic liquid crystal doped with gold nanorods. By using Z-scan technique, we investigate the changes in the optical birefringence of a homeotropic sample upon the laser exposure. Our results shows that the position dependence of the far-field transmittance exhibits different behaviors as the incidence angle is changed, indicating that distortions in the beam wavefront are governed by different physical mechanisms. More specifically, we observe that a photo-induced reorientation takes place as the sample is excited in the oblique excitation geometry, which is characterized by a nonlinear optical contribution to the liquid crystal birefringence. Further, the temperature dependence of the nonlinear refractive and absortive coefficients are investigated close to the smectic-A-nematic phase transition. The emergence of an optical nonlinearity in smectic samples is analyzed, giving emphasis to the effects associated with the introduction gold nanorods.

#### **II. MATERIALS AND METHODS**

Gold nanorods were prepared in aqueous solution by the seed mediated method [30], with the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the capping agent. Such a capping agent stayed stable during the exchange of solvents and subsequent transfer process to the liquid crystal, with a homeotropic anchoring being expected at the colloid surface. In order to obtain well-separated guest particles, the studied nanoparticles were dispersed in the compound 4-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) at a low weight concentration ( $c = 0.02 \ wt.\%$ ), where no visible aggregates were observed in the resultant system. 8CB exhibits an isotropic-nematic phase transition at  $T_{NI} = 313.5$  K and a nematic-smectic-A transition at  $T_{AN} = 306.5$  K. This compound exhibits a good chemical stability upon laser exposure and it was purchased from Sigma-Aldrich, being used without further purification. Homeotropic samples were prepared by treating cleaned glass surfaces with surfactant. Spacers were used to maintain the cell thickness at  $\ell_0 = 100 \ \mu m$ . The cells were filled by capillarity action in the isotropic phase of 8CB ( $T \approx 323$  K) and slowly cooled down to the room temperature. Samples were observed under a crossed-polarized microscope to insure alignment and uniformity. Further, the extinction spectra of filled cells were recorded using a UV-VIS spectrometer (USB2000, Ocean Optics). Samples were placed in a temperaturecontrolled oven within the accuracy of 0.1 K, with the sample temperature being varied in steps of  $\Delta T = 0.2$  K. in a rate of 0.1 K/min. After reaching the target temperature, the measurements were performed after a waiting time of 20 minutes in order to certify that the system has reached the equilibrium configuration.

Aiming the investigation of the nonlinear optical properties of gold NPs dispersion in smectic liquid crystals, we employed the Z-scan technique using a linear polarized CW diode-pumped solid state (DPSS) laser at  $\lambda = 532$  nm as the light source. The laser beam presented a Gaussian profile with a well defined vertical polarization and the laser power used to excite the sample was P = 1.0 - 4.0 mW. The laser beam was focused by a lens with a focal length of 15 cm, which provided a minimum waist of  $w_0 = 50 \ \mu m$ , resulting in a confocal distance  $z_c = 14.7$  mm. The sample was moved back and forth along the z-axis around the minimum beam waist of the laser during the measurement, with a single displacement step of 5 mm. By using an iris centered along the beam propagation direction, the far-field transmittance was measured as a function of the sample position, z, in the configurations of closed (S = 0.1) and fully open (S = 1) iris apertures. The sample was excited in different incidence geometries, being determined by the relative angle between unperturbed nematic director and propagation direction,  $\phi$ .

#### III. Z-SCAN BACKGROUND

#### A. Closed aperture configuration

In a Z-scan measurement with a closed aperture, the far-field transmittance depends on the position of the sample which behaves itself as a lenslike optical element that introduces a phase shift in the beam wavefront. In particular, a self-focusing or defocusing behavior in the beam center is observed due to changes in the refractive index of the sample upon high intensity laser exposure. Such a phase shift may be associated with a nonlinear contribution or a thermal-induced variation of refractive index of the sample, giving rise to distinct functional forms for position dependence of the the far-field transmittance. For a nonlinear contribution to the refractive index, the position dependence of the far-field normalized transmittance,  $T_N$ , can be described by the Sheik-Bahae (SB) model [31]:

$$T_N(\xi) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0\xi}{(\xi^2 + 9)(\xi^2 + 1)} \tag{1}$$

Here,  $\xi = z/z_c$  defines the sample position with respect to the lens focus (z = 0).  $\Delta \Phi_0$  corresponds to the phase shift in the beam wavefront due to the nonlinear contribution in the refractive index, with  $\Delta \Phi_0 = -2\pi n_2 I_0 L_{eff}/\lambda$ .  $I_0$  is the incident intensity,  $n_2$  is the nonlinear refractive index, and  $L_{eff}$  is the effective sample thickness. In liquid-crystalline samples,  $n_2$  is mainly associated with the reorientation of the orientational order induced by the optical field [32, 33], being sensitive to the incident angle  $\phi$ . It is important to highlight that the SB model predicts that the extreme values (peak and valley) of the Z-scan transmittance take place in  $z/z_c \approx \pm 0.86$ , resulting in a peak-valley separation of  $\Delta z_{pv} \approx 1.72z_c$ .

Concerning thermal-induced variations in the liquid crystal birefringence, the far-field normalized transmitance exhibits a different functional dependence on the sample position. Considering thermal-induced changes in the optical path due to the propagation of a Gaussian laser beam through a low absorbing sample, the position dependence of the far-field transmittance in the Z-scan measurements is properly depicted by the aberrant thermal lens (TL) model [34]:

$$T_N(\xi) = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1}\left(\frac{2\xi}{3+\xi^2}\right)\right]^2 ,$$
 (2)

where  $\theta$  is the thermal-induced phase shift in the beam wavefront associated with the formation of thermal lens in the sample. More specifically, such a parameter reflects the conversion of the absorbed energy into heat when a Gaussian laser beam passes through the sample, leading to the local heating modification of the liquid crystal birefringence [26, 35], with  $\theta \propto d\Delta n/dT$ . Here,  $\Delta n$  is the birefringence, which depends on the incident angle  $\phi$  and the sample temperature [33]. In the thermal lens model, the extreme values of the far-field transmittance occur at the position  $z/z_c = \pm\sqrt{3}$ , with  $\Delta z_{pv} \approx 3.46z_c$ .

#### B. Open aperture configuration

In the configuration of a fully open aperture (S = 1), the Z-scan technique is not sentitive to thermal-induced changes and nonlinear optical contribution to the refractive index of the sample. In particular, the variation in the far-field transmittance with the sample position are governed by the emergence of a nonlinear contribution to the sample absorption. For a Gaussian laser beam, the SB model defines that the position dependence of the normalized transmittance in the configuration of a fully open aperture can be expressed by:

$$T_N(\xi) \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{8^{1/2} \left[1 + \xi^2\right]}$$
, (3)

where  $\beta$  is the nonlinear absorption coefficient,  $I_0$  is the incident intensity, and  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha \ell_0})/\alpha$ , with  $\alpha$ being the linear absorption coefficient. The saturation of the single-photon absorption is characterized by  $\beta < 0$ , while  $\beta > 0$  corresponds to the multiphoton absorption [31]. By using the Eq. 3, it is possible to determine the nonlinear absorption coefficient from the fitting of the normalized transmittance obtained with S = 1.



FIG. 1: Extinction spectra of a hometropic 8CB sample containing gold nanorods. Notice that the transveral and longitudinal plasmon bands are highly sensitive to the sample temperature, indicating that the nematic and smectic ordering play an important role in the mean alignment of anisotropic guest particles. The inset shows a TEM image of the gold nanorods dispersed in the liquid crystal host.

#### IV. RESULTS

The extinction spectra of the homeotropic 8CB sample containing gold nanorods is exhibited in Fig. 1. The spectra were recorded at distinct temperatures, using an unpolarized light source. In the nematic phase, we observe the typical surface plasmon resonances of gold nanorods presenting an average length L = 40 nm, with an aspect ratio around r = 2.5 (see the inset). More specifically, the spectrum presents two peaks centered at  $\lambda_t$  = 527 nm and  $\lambda_l$  = 680 nm, corresponding respectively to the transversal and longitudinal surface plasmon resonances [36]. Further, it is possible to notice that the longitudinal plasmon band exhibits a higher extinction than the transversal one, indicating that the alignment of gold nonorods deviates from far-field nematic director. Although the nematic order induces a long-range orientational order of gold nanorods along the far-field director [37], thermal fluctuations tend to randomize the alignment of guest nanoparticles, thus favoring the excitation of the longitudinal plasmon band. A different scenario is observed below to the nematic-smectic-A transition temperature, where a small blue shift takes place in the spectrum as the temperature is reduced. In particular, we notice a strong suppression in the extinction peak corresponding to the longitudinal surface plasmon resonance. Such a behavior may be associated with the emergence of the smectic order, which tends to reduce the orientational fluctuations of gold nanorods around the far-field director.

In Fig. 2, we present the position dependence of the far-field normalized transmittance through a closed aperture of a homeotropic 8CB sample containing gold nanorods, considering different incidence angles. The



FIG. 2: Normalized Z-scan transmittance of a homeotropic sample of 8CB containing gold nanorods (grey circles), for different incidence angle: (a)  $\phi = 0^{\circ}$  (normal incidence) and (b)  $\phi = 5^{\circ}$  (oblique incidence). The sample temperature was fixed at 309 K, well above to the smectic-A-nematic transition temperature. Red solid and blue dashed lines correpond to the best fit curves using SB and TL models, respectively. Notice that the functional form of the normalized transmittance is strongly sensitive to the incidence angle, indicating that the birefringence changes are governed by different physical mechanisms.

sample temperature was fixed at 309 K, well above to the smectic-A-nematic transition temperature. In the configuration of normal incidence ( $\phi = 0^{\circ}$ ), we observe the typical valley and peak signature of a z-scan measurement in a sample presenting a self-focusing behavior, as shown in Fig. 2(a). In particular, we notice that the peak-valley separation is around  $3.4z_c$ , suggesting that the phase shift in the beam wave front is mainly associated with the formation a thermal lens in the sample. Such assumption may be verified by using SB and TL model to fit the experimental data. As one can note, the position dependence of normalized transmittance can be suitably adjusted by the TL model with  $\theta = -0.077$  rad. This result indicates that the heat generation from the nonradiative decaying of the plasmons excitation in guest particles induces a thermal variation in the sample birefringence upon the laser exposure in the configuration of normal incidence. A distinct scenario is observed in the configuration of oblique incidence with  $\phi \approx 5^{\circ}$ , as exhibited in Fig. 2(b). Although the self-focusing behavior is preserved, the peak-valley separation is strongly reduced to  $1.8z_c$ , revealing that the phase shift in the beam wave front can no longer be assigned to the thermal lens phenomenon. More specifically, an optically-induced reorientation of the nematic diretor takes place in homeotropic samples upon oblique laser incidence, giving rise to a nonlinear optical response [32, 33]. Despite the heat generation from plasmon excitation of gold nanorods, such a nematic reorientation induced by the optical field tends to become the main physical mechanism behind the phase shift in the beam wave front, being characterized by a nonlinear contribution to the sample birefringence. In fact, the dependence of far-field transmittance on the sample position is reasonably fitted by SB model even for a small incidence angle, with  $\Delta \Phi_0 = -0.523$  rad.

Considering the regime of small reorientation angle for a homeotropic liquid crystal sample, the nonlinear contribution to the birefringence is expected to depend on the incidence angle,  $\phi$ , as follow [32, 33]:

γ

$$a_2 = \left[\frac{\varepsilon_a^2 d^2}{24cK_1}\right] \sin^2(2\phi) \quad . \tag{4}$$

Here,  $\varepsilon_a$  is the dielectric anisotropy for an optical electric field,  $K_1$  is the splay elastic constant, and cis the speed of light in vacuum. By using  $\varepsilon_a = 0.48$ ,  $\phi = 5^{\circ}$ , and  $K_1 = 5.40 \times 10^{-7}$  dyn [38], we estimate  $n_2 \approx 1.79 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/W, for the undoped 8CB liquid crystal. Considering  $\Delta \Phi_0 = -0.523$ , we obtain  $n_2 \approx 3.48 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/W for the 8CB sample containing gold nanorods, which is almost twice the estimated value for the undoped sample. Such a result indicates that the addition of gold nanorods amplifies the effects of the optical field on the nematic reorientation. In fact, previous studies reported that the addition of gold nanorods induces a pronounced reduction in the splay elastic constant [14, 15, 39] and the threshold voltage [39, 40] of cyanobiphenyl liquid crystals, while dielectric anisotropy is slightly enhanced [41].

The temperature dependence of the nonlinear contribution to the refractive index is presented in Fig. 3. Here, it is possible to observe a pronounced increase of the nonlinear refractive index close to the nematicsmectic-A transition temperature,  $T_{AN} = 306.5$  K. This result is in contrast with the thermal behavior predicted by Eq. 4. In particular, the dielectric anisotropy tends to exhibit a small increase as  $T \to T_{AN}$  [42], while the splay elastic constant remains unchanged [43, 44]. However, the anomalous increase of the nonlinear refractive index may be associated with a thermally-induced change in the relative angle between the optical field and the nematic director. More specifically, an inhomegenous reorientation phenomenon may occur due to the emergence of a spatial instability in the orientational order of a homeotropic sample at the vicinity of the nematicsmectic-A phase transition [45–47]. Such a spatial instability corresponds to the distortions in the nematic director resulting from the enhancement of the elastic



FIG. 3: Temperature dependence of nonlinear refractive index,  $n_2$ , for a homeotropic 8CB sample containing gold nanorods. Dashed line is shown to guide the eyes. Notice that the nonlinear refractive index exhibits a pronounced increase at the vicinity of nematic-smectic-A phase transition.

anisotropy close to nematic-smectic-A phase transition [45], when an external field is applied [46] or orientational fluctuations in the homeotropic anchoring condition takes place [47]. As the elastic anisotropy of nematic phase increases, the spatial instability tends to modify the relative angle between the director and beam propagation direction, thus leading to an enhancement in the nonlinear optical response of the sample as  $T \rightarrow T_{AN}$ . Below the transition temperature, the spatial instability in the director nematic is suppressed as the smectic order emerges, because the high energy cost associated with the compression of the smectic layers. As a consequence, the nonlinear contribution to the refractive index decreases significantly as the smectic order becomes well established.

Let us now consider the emergence of a nonlinear absorption phenomenon in the smectic phase associated with the adddition of gold nonorods. In Fig. 4, we present the far-field normalized transmittance of a homeotropic 8CB sample doped with gold nanorods for z-scan measurements carried out in the configuration of fully open aperture (S = 1). Again we consider the regime of oblique incidence, with  $\phi = 5^{\circ}$ . Close to the transition temperature (T = 305 K), we observe that the normalized transmittance stays almost constant as the sample is moved around the focal position, z = 0. As the temperature is reduced, the normalized transmittance exhibits a maximum at the focal position (z = 0), which is typical of a saturation in the single-photon absorption. This nonlinear phenomenon is strongly sensitive to the sample temperature, being pronounced well below to the nematic-smectic-A transition temperature. This result suggests that the absorptive nonlinearity is mainly associated with the suppression of the orientational fluctuations of gold nanorods due to the emergence of the smectic order. It is important to stress that this



FIG. 4: Normalized Z-scan transmittance of 8CB doped gold nanorods at different temperatures: T = 302 K (grey circles) and T = 305 K (red squares). The Z-scan measurements were carried out in the configuration of a fully open aperture. The blue and red lines correspond to the best fits using the Eq. 3.



FIG. 5: Temperature dependence of the nonlinear absorption coefficient,  $\beta$ , of homeotropic 8CB samples doped with gold nanorods. Dashed line is shown to guide the eyes. Notice that the nonlinear absorption coefficient tends to a constant value well below to the nematic-smectic-A transition temperature, reflecting the ordering degree of nanorods inside the smectic host as the temperature is reduced.

nonlinear optical response can also be observed in the normal incidence geometry [26], indicating that the relative orientation between the nematic director and the optical electric field does not play a significant role in this phenomenon.

In Fig. 5, we present the temperature dependence of  $-\beta$  for the homeotropic 8CB sample containing gold nanorods. In particular, the nonlinear absorption coefficient was obtained from the best fits of the Z-scan measurements in the configuration of fully open aperture (S = 1), using the SB model defined in Eq.3. As one can observe, the absolute value of the nonlinear absorption coefficient increases as the sample temperature

is reduced, reaching a constant value well below to the nematic-smectic-A transition temperature. Such a behavior seems to reflect the ordering degree of nanorods as the temperature is reduced. More specifically, the presence of guest particles induces the formation of dislocations in the smectic layered structure, giving rise to a self-organization of nanorods in order to reduce the high energy cost associated with the elastic distortions in the smectic order. As a consequence, the equilibrium configuration may favor the alignment of elongated nanoparticles, thus leading to the saturation of the linear absorption of plasmon bands. A similar behavior has been observed in polymeric films, where an enhanced absorptive nonlinearity is obtained from the nanorods alignment induced by the film stretching [48]. It is important to highlight that the reduction of elastic distortions has been identified in previous studies as the main mechanism behind the formation of linear and curved arrays of spherical nanoparticles in hometropic 8CB samples at the vicinity of the nematic-smectic-A phase transition [25]. Further, linear defects in the smectic-A phase may trap guest nanoparticles with a rod-like shape, resulting in the formation of linear assemblies aligned along the defect lines [29].

#### V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In summary, we studied the temperature dependence of the nonlinear optical properties in a homeotropic 8CB sample containing gold nanorods. The analysis of the extinction spectra revealed that the thermal fluctuations in the alignment of gold nanorods are strongly suppressed in the smectic phase, indicating that the smectic ordering may play an important role in self-organization phenomena involving anisotropic guest particles. By using Z-scan technique in the configuration of closed aperture, we showed that the changes in the sample birefringence may be governed by distinct physical mechanisms, depending on relative angle between far-field director and the wavevector of the excitation laser beam. In particular, our result demonstrated that the thermal lens phenomenon is the main mechanism behind

- Q. Liu, Y. Cui, D. Gardner, X. Li, S. He, and I. I. Smalyukh, Nano Lett. 10, 1347 (2010).
- [2] S. Khatua, W.-S. Chang, P. Swanglap, J. Olson, and S. Link, Nano Lett. **11**, 3797 (2011).
- [3] Q. Liu, Y. Yuan, and I. I. Smalyukh, Nano Lett. 14, 4071 (2014).
- [4] Y. Zhang, Q. Liu, H. Mundoor, Y. Yuan, and I. I. Smalyukh, ACS Nano 9, 3097 (2015).
- [5] L. Jiang, H. Mundoor, Q. Liu, and I. I. Smalyukh, ACS Nano Lett. 10, 7064 (2016).
- [6] Q. Liu, B. Senyuk, J. Tang, T. Lee, J. Qian, S. He, and I. I. Smalyukh, Phys. Rev. Lett. **109**, 088301 (2012).

the changes in the sample birefringence in the configuration of normal incidence, while the optical-induced reorientation of the nematic director becomes the main contribution upon oblique laser excitation. Further, it was verified that the addition of gold nanorods amplifies the optical-induced reorientation phenomenon in the homeotropic liquid crystal sample, presenting a larger nonlinear refractive index than an undoped one. Close to the nematic-smectic-A phase transition, it was observed that the nonlinear contribution to the liquid crystal birefringence exhibits an anomalous increasing behavior, which may be associated with the emergence of a spatial instability in the orientational order of a homeotropic sample as its elastic anisotropy increases [45, 46]. In Zscan measurements carried out in the configuration of fully open aperture, we noticed that a nonlinear absorptive response takes place in 8CB liquid crystal containing gold nanorods only at temperatures where the smectic order is well established. More specifically, it was observed that the absolute value of the nonlinear absorption coefficient increases gradually until reaching a constant value as the sample temperature is reduced. Such a behavior seems to be directly related to the enhancement in the orientational ordering of the elongated nanoparticles, which tends to reduce the high energy cost associated with the elastic distortion in the smectic structure [24]. In fact, previous studies reported that the effective alignment of gold nanorods in stretched polymeric film gives rise to a saturable absortion phenomenon [48]. The present results show that the introduction of gold nanorods in smectic samples may be a feasible procedure to obtain assembled nanostructures with tunable nonlinear opical properties.

#### Acknowledgments

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

- [7] K. C. Chu, C. Y. Chao, Y. F. Chen, Y. C. Wu, and C. C. Chen, Appl. Phys. Lett. 89, 103107 (2006).
- [8] Q. Liu, J. Tang, Y. Zhang, A. Martinez, S. Wang, S. He, T. J. White, and I. I. Smalyukh, Phys. Rev. E 89 (2014).
- [9] R. Pratibha, K. Park, I. I. Smalyukh, and W. Park, Opt. Express 17, 19459 (2009).
- [10] G. H. H. Sheetah, Q. Liu, and I. I. Smalyukh, Opt. Lett. 41, 4899 (2016).
- [11] J. Li, Y. Ma, Y. Gu, I.-C. Khoo, and Q. Gong, Appl. Phys. Lett. 98 (2011).
- [12] E. Zapp, E. Westphal, H. Gallardo, B. de Souza, and I. C. Vieira, Biosens. Bioelectron. 599, 127 (2014).

- [13] P. Karpinski and A. Miniewicz, Europhys. Lett. 88 (2009).
- [14] K. K. Vardanyan, E. D. Palazzo, and R. D. Walton, Liq. Cryst. 38, 709 (2011).
- [15] P. L. Madhuri, S. K. Prasad, P. Shinde, and B. L. V. Prasad, J. Phys. D 49, 425304 (2016).
- [16] A. Acreman, M. Kaczmarek, and G. D'Alessandro, Phys. Rev. E 90 (2014).
- [17] O. Kurochkin, Y. K. Murugesan, T. P. Bennett, G. D'Alessandro, Y. Reznikov, B. J. Tang, G. H. Mehl, and M. Kaczmarek, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 11503 (2016).
- [18] G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov, A. G. Petrov, E. Bruno, L. Marino, and N. Scaramuzza, J. Appl. Phys. 115 (2014).
- [19] D. Lysenko, E. Ouskova, S. Ksondzyk, V. Reshetnyak, L. Cseh, G. Mehl, and Y. Reznikov, Eur. Phys. J. E 35 (2012).
- [20] E. Ouskova, D. Lysenko, S. Ksondzyk, L. Cseh, G. H. Mehl, V. Reshetnyak, and Y. Reznikov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 545, 123/[1347] (2011).
- [21] N. Podoliak, D. Bartczak, O. Buchnev, A. G. Kanaras, and M. Kaczmarek, J. Phys. Chem. C 116, 12934 (2012).
- [22] V. M. Lenart, R. F. Turchiello, G. F. Goya, and S. L. Gómez, Braz. J. Phys. 45, 213 (2015).
- [23] L. D. Sio, T. Placido, R. Comparelli, M. L. Curri, N. Tabiryan, and T. J. Bunning, J. Opt. 18, 125005 (2016).
- [24] R. Pratibha, W. Park, and I. I. Smalyukh, J. Appl. Phys. 107 (2010).
- [25] J. Milette, S. Relaix, C. Lavigne, V. Toader, S. J. Cowling, I. M. Saez, R. B. Lennox, J. W. Goodby, and L. Reven, Soft Matter 8, 6593 (2012).
- [26] P. B. de Melo, A. M. Nunes, L. Omena, S. M. S. do Nascimento, M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti, and I. N. de Oliveira, Phys. Rev. E 92, 042504 (2015).
- [27] S. Kaur, S. P. Singh, A. M. Biradar, A. Choudhary, and K. Sreenivas, Appl. Phys. Lett. 91 (2007).
- [28] L. Pelliser, M. Manceau, C. Lethiec, D. Coursault, S. Vezzoli, G. Leménager, L. Coolen, M. DeVittorio, F. Pisanello, L. Carbone, et al., Adv. Funct. Mater. 25, 1719 (2015).

- [29] I. Gryn, E. Lacaze, L. Carbone, M. Giocondo, and B. Zappone, Adv. Funct. Mater. 26, 7122 (2016).
- [30] M. G. A. da Silva, A. M. Nunes, S. M. P. Meneghetti, and M. R. Meneghetti, C. R. Chemie **16**, 640 (2013).
- [31] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. v. Stryland, IEEE J. Quantum Electron. 26, 760 (1990).
- [32] F. Simoni and O. Francescangeli, J. Phys. Condens. Matter 11, R439 (1999).
- [33] I. C. Khoo, Prog. Quantum Electron. 38, 77 (2014).
- [34] C. A. Carter and J. M. Harris, Appl. Optics 23, 476 (1984).
- [35] L. Omena, P. B. de Melo, M. S. S. Pereira, and I. N. de Oliveira, Phys. Rev. E 89, 052511 (2014).
- [36] S. Link, M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 103, 3073 (1999).
- [37] B. Senyuk, D. Glugla, and I. I. Smalyukh, Phys. Rev. E 88 (2013).
- [38] E. P. Raynes, J. D. Bunning, M. J. Bradshaw, and T. E. Faber, J. Physique 46, 1513 (1985).
- [39] M. Mishra, R. S. Dabrowski, J. K. Vij, A. Mishra, and R. Dhar, Liq. Cryst. 42, 1580 (2015).
- [40] S. Khatua, P. Manna, W.-S. Chang, A. Tcherniak, E. Friedlander, E. R. Zubarev, and S. Link, J. Phys. Chem. C 114, 7251 (2010).
- [41] S. Sridevi, S. K. Prasad, G. G. Nair, V. D'Britto, and B. L. V. Prasad, Appl. Phys. Lett. 97, 151913 (2010).
- [42] S. DasGupta, P. Chattopadhyay, and S. K. Roy, Phys. Rev. E 63, 041703 (2001).
- [43] F. Jähnig and F. Brochard, J. Phys. (France) 35, 301 (1974).
- [44] P. Oswald and C. Scalliet, Phys. Rev. E 89, 032504 (2014).
- [45] P. E. Cladis and S. Torza, J. Appl. Phys. 46, 584 (1975).
- [46] C. Chevallard and M. G. Clerc, Phys. Rev. E 65, 011708 (2001).
- [47] V. M. Pergamenshchik, I. Lelidis, and V. A. Uzunova, Phys. Rev. E 77, 041703 (2008).
- [48] J. Li, S. Liu, Y. Liu, F. Zhou, and Z.-Y. Li, Appl. Phys. Lett. 96, 263103 (2010).



MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUECRYSTALS View 19-09 Option of Liquid Crystals 2017 (OCC 2010) Character Review Car Published Reparators 24-2012020 Court Review Fusion Review

Molecular Crystals and Liquid Crystals

laykr & francis internetion

ISSN: 1542-1406 (Print) 1563-5287 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/gmcl20

## Effects of an external electric field on the nonlinear optical absorption of smectic liquid crystals containing gold nanorods

R. S. Silva, L. Omena, A. M. Nunes, M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti & I. N. de Oliveira

**To cite this article:** R. S. Silva, L. Omena, A. M. Nunes, M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti & I. N. de Oliveira (2017) Effects of an external electric field on the nonlinear optical absorption of smectic liquid crystals containing gold nanorods, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 657:1, 21-26, DOI: 10.1080/15421406.2017.1402631

To link to this article: <u>https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1402631</u>



Published online: 18 Jan 2018.

r	
L.	H.
ι.	~ 1

Submit your article to this journal 🗹

Article views: 2



View related articles 🗹



View Crossmark data 🗹

MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS 2017, VOL. 657, 21–26 https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1402631



(1) Check for updates

## Effects of an external electric field on the nonlinear optical absorption of smectic liquid crystals containing gold nanorods

R. S. Silva<sup>a</sup>, L. Omena<sup>a</sup>, A. M. Nunes<sup>b</sup>, M. G. A. da Silva<sup>b</sup>, M. R. Meneghetti<sup>b</sup>, and I. N. de Oliveira<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas Maceió-AL, Brazil; <sup>b</sup>Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas Maceió-AL, Brazil

#### ABSTRACT

The present manuscript is devoted to the study of the nonlinear optical absorption of a smectic liquid crystal doped with gold nanorods in the presence of an external electric field. By using Z-scan technique in the configuration of fully open aperture and normal incidence, we analyze the changes in the absorption coefficient of a homeotropic sample upon laser exposure. Our results reveal that the electric field may suppress the nonlinear absorption of the samples well bellow to smectic-A-nematic transition temperature. The effects of the external electric field on the interplay between smectic order and plasmon resonance are analyzed.

**KEYWORDS** 

Liquid crystals; nanoparticles; nonlinear optics

PACS NUMBERS 61.30.Eb; 42.70.Df; 64.70.M-; 47.57.J-

#### 1. Introduction

Nonlinear optical properties of nematic liquid crystals have been extensively studied due to its potential application for different electro-optical devices [1]. In particular, a great variety of phenomena can be associated with the huge nonlinear optical response of nematic materials, such as photorefractive effect [2, 3], degenerate wave mixing [4] and solitary waves propagation [5]. In fact, nematic samples present a large nonlinear refractive index, which results from different physical mechanisms, such as density fluctuations [1], director reorientation [6], thermal effects [7] and electronic excitation [8].

Over the past decade, several studies have been performed in liquid crystals samples doped with gold nanoparticles, aiming to the investigation of the contribution of the surface plasmon resonance to the optical properties of the anisotropic hosts [9–15]. More specifically, the plasmon excitation gives rise to a local electric field and the subsequent change in the orientational ordering around the guest nanoparticles, thus leading to the modification in the real and imaginary parts of the electrical susceptibility of the liquid crystal hosts [9, 11, 12]. Measurements of the diffraction efficiency in nematic samples revealed that the addition of gold nanoparticles leads to the enhancement of the thermal variation in the sample birefringence [14, 16–18], with guest nanoparticles behaving as heat sources upon reasonable laser exposure [13, 19]. Further, a nonlinear optical absorption has been observed in smectic samples containing gold nanorods well below to the nematic-smectic-A transition

**CONTACT** I. N. Oliveria italo@fis.ufal.br instituto de Fsica, Universidade Federal de Alagoas 57072-970 Maceio-AL, Brazil. Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gmcl. © 2017 Taylor & Francis Group, LLC 22 🛞 R. S. SILVA ET AL.

temperature [20], being associated with the suppression of the orientational fluctuations of gold nanorods due to the emergence of the smectic order.

In the present study we investigate the effects of an external electric field on the nonlinear absorption phenomenon in a smectic liquid crystal doped with gold nanorods. By using the Z-scan technique in the configuration of normal incidence, we show that the strong electric field tends to suppress the nonlinear absorption in the smectic sample. The emergence of an optical nonlinearity in smectic samples is analyzed, giving emphasis to the interplay between the external field effects and elastic-mediated self-organization of gold nanorods.

#### 2. Sample preparation

We used the compound 4-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) as our liquid crystal sample. Such compound exhibits an isotropic-nematic phase transition at  $T_{NI} = 313.5$  K and a nematic-smectic-A transition at  $T_{AN} = 306.5$  K. This compound exhibits a good chemical stability upon laser exposure and it was purchased from Sigma-Aldrich, being used without further purification. Gold nanorods were prepared in aqueous solution by the seed mediated method [21], with the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the capping agent. The capping agent stayed stable during the exchange of solvents and subsequent transfer process to the liquid crystal, with a homeotropic anchoring being expected at the colloid surface. In order to obtain well-separated guest particles, the studied nanoparticles were dispersed in 8CB at a low weight concentration (c = 0.02 wt.%), where no visible aggregates were observed in the resultant system.

Homeotropic samples were prepared by treating cleaned glass surfaces with octadecyltrichlorosilane surfactant (Sigma-Aldrich). Spacers were used to maintain the cell thickness at  $\ell_0 = 100 \ \mu\text{m}$ . The cells were filled by capillarity action in the isotropic phase of 8CB ( $T \approx 323 \text{ K}$ ) and slowly cooled down to the room temperature. Samples were observed under a crossed-polarized microscope to insure their alignment and uniformity. Further, the extinction spectra of filled cells at room temperature were recorded using a UV-VIS spectrometer (USB 2000, Ocean Optics). Samples were placed in a temperature-controlled oven within the accuracy of 0.1 K, with the sample temperature being varied in steps of  $\Delta T = 0.2 \text{ K}$ , in a rate of 0.1 K/min. After reaching the target temperature, the measurement was performed after a waiting time of 20 minutes in order to certify that the system has reached the equilibrium configuration.

#### 3. Z-scan technique

In order to study the nonlinear optical absorption of gold nanorods dispersion in smectic liquid crystals, we employed the time-resolved Z-scan technique using a linear polarized CW diode-pumped solid state (DPSS) laser at  $\lambda = 532$  nm as the light source. The laser beam presented a Gaussian profile with a well defined vertical polarization and the laser power used to excite the sample was P = 0.6-4.0 mW. The laser beam was focused by a lens with a focal length of 15 cm, which provided a minimum waist of  $w_0 = 50 \mu m$ , resulting in a confocal distance  $z_c = 14.7$  mm. The sample was excited at normal incidence geometry. The sample was moved back and forth along the *z*-axis around the minimum beam waist of the laser during the measurement, with a single displacement step of 5 mm. By using an iris centered along the beam propagation direction, the far-field transmittance was measured as a function of the

#### MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS 😔 23



Figure 1. Schematic representation of the experimental setup: L - lens, BS - beam splitter, I - iris, M - mirror, Ch - chopper, D - detector.

position *z* of the sample. Controlling the iris aperture, *S*, we were able to analyze the distortions of beam wavefront associated with two distinct effects [22]: (*i*) nonlinear variation of the refractive index (closed aperture - S = 0.1) and (*ii*) nonlinear optical absorption (open aperture - S = 1). In the study of the effects of an external electric field on the nonlinear absorption of the liquid crystals samples, we used the configuration of open aperture - S = 1. A schematic representation of the experimental setup is shown in Fig. 1. Aiming the investigation of the nonlinear absorption in smectic liquid crystals, the Z-scan measurements were performed at T = 302 K , well below to the nematic-smectic-A transition temperature.

#### 3.1. Sheik-Bahae model

In the experimental configuration where a fully open aperture is used, the Z-scan technique becomes insensitive to the effects associated with a pure refractive nonlinearity [22]. As a consequence, one can obtain the absorptive nonlinearity from variation of the far-field transmittance as the sample is moved around the position of minimum beam waist (z = 0). For a Gaussian beam, the dependence of the normalized transmittance,  $\overline{T}$ , on the sample position along the *z* axis can be expressed by:

$$\overline{T}(z) \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{8^{1/2} \left[1 + (z/z_0)^2\right]},\tag{1}$$

where  $\beta$  is the nonlinear absorption coefficient,  $I_0$  is the incident intensity, and  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha \ell_0})/\alpha$ , with  $\alpha$  being the linear absorption coefficient. It is important to emphasize that Eq.1 holds for  $\beta I_0 L_{eff} \ll 1$ . The origin of the absorptive nonlinearity may be associated with a saturation of the single photon absorption ( $\beta < 0$ ) or a multiphoton absorption ( $\beta > 0$ ). In particular, the phenomenon of the saturable nonlinear absorption is marked by a symmetric transmittance profile exhibiting maximum at z = 0. On the other hand, a multiphoton absorption phenomenon is characterized by a symmetric transmittance profile exhibiting minimum at z = 0.

24 🛛 🖌 R. S. SILVA ET AL.



**Figure 2.** Extinction spectra of gold nanorods dispersed in a homeotropic smectic sample. Notice the transversal plasmon band ( $\lambda_t = 517$  nm) has a higher extinction than the longitudinal plasmon band ( $\lambda_l = 682$  nm), indicating that the gold nanorods are aligned parallel to the far-field nematic director. The inset shows the TEM images of gold nanorods in the smectic liquid crystal.

#### 4. Results

In Figure 2, we present the extinction spectrum of a homeotropic smectic sample doped with gold nanorods at T = 302 K, for a null external field. As one can observe the extinction spectrum exhibits two peaks at  $\lambda_t = 517$  nm and  $\lambda_l = 682$  nm, which correspond to the typical transversal and longitudinal plasmon resonances of gold nanorods presenting an average length L = 40 nm, with an aspect ratio around r = 2.5 (see the inset). In particular, we observe that the transversal plasmon band is slightly higher than the longitudinal one, indicating that gold nanorods exhibit an average alignment along the far-field nematic director. Such a result indicates that the smectic ordering tends to suppress the orientational fluctuations of gold nanorods around the nematic director [20], leading to the reduction of the longitudinal plasmon resonance.

In Figure 3 we exhibit the typical the position dependence of the far-field normalized transmittance of a homeotropic 8CB sample containing gold nanorods, for Z-scan measurements carried out in the configuration of fully open aperture (S = 1). The Z-scan measurements were performed at T = 302 K. The homeotropic smectic sample has been subjected to different values of the external electric field, with  $E = V/\ell_0$ . Here, V corresponds to the applied voltage in the sample. As one can observe, a nonlinear absorption phenomenon takes place in smectic sample doped with gold nanorods, corresponding to a saturation of the linear absorption, as shown in 3(a). Such a phenomenon is mainly associated with the reduction of the orientational fluctuations of the nanorods due to the high energy cost to disturb smectic layers. As the electric field is raised above to a threshold (V > 3.5 V), we observe that the position dependence of the far-field normalized transmittance is strongly affected by the field. In particular, we notice that the electric field tends to suppress the nonlinear absorption in the samples, indicating that orientational order of the gold nanorods is modified by the application the external field. In fact, a static electric field tends to drag the gold nanoparticles due to the electrophoresis force [23], thus leading to the reduction of the saturable absorption phenomenon.

#### MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS 😔 25



**Figure 3.** The position dependence of the far-field normalized transmittance of a homeotropic 8CB sample containing gold nanorods, for Z-scan measurements carried out in the configuration of fully open aperture (S = 1). Different values of the electric field are considered: (a) V = 0 V (E = 0) and (b) V = 4 V ( $E = 4 \times 10^{-2}$  V/cm). Solid and dashed lines correspond to the best fit curves using the Eq. 1. Notice that electric field tends to suppress the nonlinear absorption phenomenon, indicating that the average alignment of gold nanorods is perturbed by the external field.

#### 5. Summary and conclusions

In summary, we studied how an external electric field affects the nonlinear absorption phenomenon in a smectic liquid crystal doped with gold nanorods. By using the Z-scan technique in the configuration of normal incidence and fully open aperture, we showed that a strong electric field may be used to suppress the nonlinear absorption in the smectic sample. Such a results suggest that the electric field modifies the effective alignment of gold nanorods that is induced by smectic ordering. More specifically, an electrophoresis force takes place in gold nanorods as the applied field in the smectic samples is increased [23], modifying the alignment of gold nanorods.

#### Funding

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

#### References

- [1] Khoo, I. C., & Wu, S. T. (1993).
- [2] Khoo, I. C., Li, H., & Liang, Y. (1994) Opt. Lett. 19, 1723.
- [3] Pagliusi, P., & Cipparrone, G. (2004) Phys. Rev. E 69, 061708.
- [4] Eichler, H. J., Hilliger, G., Macdonald, R., & Meindl, P. (1997) Phys. Rev. Lett. 78, 4753.
- [5] Conti, C., Peccianti, M., & Assanto, G. (2004) Phys. Rev. Lett. 92, 113902.
- [6] Jánossy, I., & Kósa, T. (1992) Opt. Lett. 17, 1183.
- [7] Esteves, J., & Neto, A. M. F. (2002) Liq. Cryst. 29, 733.
- [8] Li, J., Wang, I., & Fayer, M. D. (2005) J. Phys. Chem. B 109, 6514.
- [9] Liu, Q., Senyuk, B., Tang, J., Lee, T., Qian, J., He, S., & Smalyukh, I. I. (2012) Phys. Rev. Lett. 109, 088301.
- [10] Karpinski, P., & Miniewicz, A. (2009) Europhys. Lett. 88.
- [11] Vardanyan, K. K., Palazzo, E. D., & Walton, R. D. (2011) Liq. Cryst. 38, 709.

- 26 🛞 R. S. SILVA ET AL.
- [12] Pratibha, R., Park, K., Smalyukh, I. I., & Park, W. (2009) Opt. Express 17, 19459.
- [13] Acreman, A., Kaczmarek, M., & D'Alessandro, G. (2014) Phys. Rev. E 90.
- [14] Kurochkin, O., Murugesan, Y. K., Bennett, T. P., D'Alessandro, G., Reznikov, Y., Tang, B. J., Mehl, G. H., & Kaczmarek, M. (2016) Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 11503.
- [15] Hadjichristov, G. B., Marinov, Y. G., Petrov, A. G., Bruno, E., Marino, L., & Scaramuzza, N. (2014) J. Appl. Phys. 115.
- [16] Lysenko, D., Ouskova, E., Ksondzyk, S., Reshetnyak, V., Cseh, L., Mehl, G., & Reznikov, Y. (2012) Eur. Phys. J. E 35.
- [17] Ouskova, E., Lysenko, D., Ksondzyk, S., Cseh, L., Mehl, G. H., Reshetnyak, V., & Reznikov, Y. (2011) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 545, 123/[1347].
- [18] Podoliak, N., Bartczak, D., Buchnev, O., Kanaras, A. G., & Kaczmarek, M. (2012) J. Phys. Chem. C 116, 12934.
- [19] Lenart, V. M., Turchiello, R. F., Goya, G. F., & Gómez, S. L. (2015) Braz. J. Phys. 45, 213.
- [20] de Melo, P. B., Nunes, A. M., Omena, L., do Nascimento, S. M. S., da Silva, M. G. A., Meneghetti, M. R., & de Oliveira, I. N., (2015) *Phys. Rev. E 92*, 042504.
- [21] da Silva, M. G. A., Nunes, A. M., Meneghetti, S. M. P., & Meneghetti, M. R. (2013) C. R. Chemie 16, 640.
- [22] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T.-H., Hagan, D. J., & Stryland, E. W. v. (1990) *IEEE J. Quantum Electron.* 26, 760.
- [23] Edwards, B., Engheta, N., & Evoy, S. S. (2007) J. Appl. Phys. 102, 024913.

# 

Anexos



MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUER CRYSTALS Values (Crystals B17 UGC 831) Crystals B17 UGC 831) Crystals B17 Crystals B18 Sector States Sector Stat

Molecular Crystals and Liquid Crystals

laykr & francis internetion

ISSN: 1542-1406 (Print) 1563-5287 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/gmcl20

## Effects of an external electric field on the nonlinear optical absorption of smectic liquid crystals containing gold nanorods

R. S. Silva, L. Omena, A. M. Nunes, M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti & I. N. de Oliveira

**To cite this article:** R. S. Silva, L. Omena, A. M. Nunes, M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti & I. N. de Oliveira (2017) Effects of an external electric field on the nonlinear optical absorption of smectic liquid crystals containing gold nanorods, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 657:1, 21-26, DOI: 10.1080/15421406.2017.1402631

To link to this article: <u>https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1402631</u>



Published online: 18 Jan 2018.

r	
L.	H.
ι.	~ 1

Submit your article to this journal 🗹

Article views: 2



View related articles 🗹



View Crossmark data 🗹

MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS 2017, VOL. 657, 21–26 https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1402631



() Check for updates

## Effects of an external electric field on the nonlinear optical absorption of smectic liquid crystals containing gold nanorods

R. S. Silva<sup>a</sup>, L. Omena<sup>a</sup>, A. M. Nunes<sup>b</sup>, M. G. A. da Silva<sup>b</sup>, M. R. Meneghetti<sup>b</sup>, and I. N. de Oliveira<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas Maceió-AL, Brazil; <sup>b</sup>Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas Maceió-AL, Brazil

#### ABSTRACT

The present manuscript is devoted to the study of the nonlinear optical absorption of a smectic liquid crystal doped with gold nanorods in the presence of an external electric field. By using Z-scan technique in the configuration of fully open aperture and normal incidence, we analyze the changes in the absorption coefficient of a homeotropic sample upon laser exposure. Our results reveal that the electric field may suppress the nonlinear absorption of the samples well bellow to smectic-A-nematic transition temperature. The effects of the external electric field on the interplay between smectic order and plasmon resonance are analyzed.

**KEYWORDS** 

Liquid crystals; nanoparticles; nonlinear optics

PACS NUMBERS 61.30.Eb; 42.70.Df; 64.70.M-; 47.57.J-

#### 1. Introduction

Nonlinear optical properties of nematic liquid crystals have been extensively studied due to its potential application for different electro-optical devices [1]. In particular, a great variety of phenomena can be associated with the huge nonlinear optical response of nematic materials, such as photorefractive effect [2, 3], degenerate wave mixing [4] and solitary waves propagation [5]. In fact, nematic samples present a large nonlinear refractive index, which results from different physical mechanisms, such as density fluctuations [1], director reorientation [6], thermal effects [7] and electronic excitation [8].

Over the past decade, several studies have been performed in liquid crystals samples doped with gold nanoparticles, aiming to the investigation of the contribution of the surface plasmon resonance to the optical properties of the anisotropic hosts [9–15]. More specifically, the plasmon excitation gives rise to a local electric field and the subsequent change in the orientational ordering around the guest nanoparticles, thus leading to the modification in the real and imaginary parts of the electrical susceptibility of the liquid crystal hosts [9, 11, 12]. Measurements of the diffraction efficiency in nematic samples revealed that the addition of gold nanoparticles leads to the enhancement of the thermal variation in the sample birefringence [14, 16–18], with guest nanoparticles behaving as heat sources upon reasonable laser exposure [13, 19]. Further, a nonlinear optical absorption has been observed in smectic samples containing gold nanorods well below to the nematic-smectic-A transition

**CONTACT** I. N. Oliveria italo@fis.ufal.br instituto de Fsica, Universidade Federal de Alagoas 57072-970 Maceio-AL, Brazil. Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gmcl. © 2017 Taylor & Francis Group, LLC 22 🛞 R. S. SILVA ET AL.

temperature [20], being associated with the suppression of the orientational fluctuations of gold nanorods due to the emergence of the smectic order.

In the present study we investigate the effects of an external electric field on the nonlinear absorption phenomenon in a smectic liquid crystal doped with gold nanorods. By using the Z-scan technique in the configuration of normal incidence, we show that the strong electric field tends to suppress the nonlinear absorption in the smectic sample. The emergence of an optical nonlinearity in smectic samples is analyzed, giving emphasis to the interplay between the external field effects and elastic-mediated self-organization of gold nanorods.

#### 2. Sample preparation

We used the compound 4-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) as our liquid crystal sample. Such compound exhibits an isotropic-nematic phase transition at  $T_{NI} = 313.5$  K and a nematic-smectic-A transition at  $T_{AN} = 306.5$  K. This compound exhibits a good chemical stability upon laser exposure and it was purchased from Sigma-Aldrich, being used without further purification. Gold nanorods were prepared in aqueous solution by the seed mediated method [21], with the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the capping agent. The capping agent stayed stable during the exchange of solvents and subsequent transfer process to the liquid crystal, with a homeotropic anchoring being expected at the colloid surface. In order to obtain well-separated guest particles, the studied nanoparticles were dispersed in 8CB at a low weight concentration (c = 0.02 wt.%), where no visible aggregates were observed in the resultant system.

Homeotropic samples were prepared by treating cleaned glass surfaces with octadecyltrichlorosilane surfactant (Sigma-Aldrich). Spacers were used to maintain the cell thickness at  $\ell_0 = 100 \ \mu\text{m}$ . The cells were filled by capillarity action in the isotropic phase of 8CB ( $T \approx 323 \text{ K}$ ) and slowly cooled down to the room temperature. Samples were observed under a crossed-polarized microscope to insure their alignment and uniformity. Further, the extinction spectra of filled cells at room temperature were recorded using a UV-VIS spectrometer (USB 2000, Ocean Optics). Samples were placed in a temperature-controlled oven within the accuracy of 0.1 K, with the sample temperature being varied in steps of  $\Delta T = 0.2 \text{ K}$ , in a rate of 0.1 K/min. After reaching the target temperature, the measurement was performed after a waiting time of 20 minutes in order to certify that the system has reached the equilibrium configuration.

#### 3. Z-scan technique

In order to study the nonlinear optical absorption of gold nanorods dispersion in smectic liquid crystals, we employed the time-resolved Z-scan technique using a linear polarized CW diode-pumped solid state (DPSS) laser at  $\lambda = 532$  nm as the light source. The laser beam presented a Gaussian profile with a well defined vertical polarization and the laser power used to excite the sample was P = 0.6-4.0 mW. The laser beam was focused by a lens with a focal length of 15 cm, which provided a minimum waist of  $w_0 = 50 \mu m$ , resulting in a confocal distance  $z_c = 14.7$  mm. The sample was excited at normal incidence geometry. The sample was moved back and forth along the *z*-axis around the minimum beam waist of the laser during the measurement, with a single displacement step of 5 mm. By using an iris centered along the beam propagation direction, the far-field transmittance was measured as a function of the

#### MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS 😔 23



Figure 1. Schematic representation of the experimental setup: L - lens, BS - beam splitter, I - iris, M - mirror, Ch - chopper, D - detector.

position *z* of the sample. Controlling the iris aperture, *S*, we were able to analyze the distortions of beam wavefront associated with two distinct effects [22]: (*i*) nonlinear variation of the refractive index (closed aperture - S = 0.1) and (*ii*) nonlinear optical absorption (open aperture - S = 1). In the study of the effects of an external electric field on the nonlinear absorption of the liquid crystals samples, we used the configuration of open aperture - S = 1. A schematic representation of the experimental setup is shown in Fig. 1. Aiming the investigation of the nonlinear absorption in smectic liquid crystals, the Z-scan measurements were performed at T = 302 K , well below to the nematic-smectic-A transition temperature.

#### 3.1. Sheik-Bahae model

In the experimental configuration where a fully open aperture is used, the Z-scan technique becomes insensitive to the effects associated with a pure refractive nonlinearity [22]. As a consequence, one can obtain the absorptive nonlinearity from variation of the far-field transmittance as the sample is moved around the position of minimum beam waist (z = 0). For a Gaussian beam, the dependence of the normalized transmittance,  $\overline{T}$ , on the sample position along the *z* axis can be expressed by:

$$\overline{T}(z) \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{8^{1/2} \left[1 + (z/z_0)^2\right]},\tag{1}$$

where  $\beta$  is the nonlinear absorption coefficient,  $I_0$  is the incident intensity, and  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha \ell_0})/\alpha$ , with  $\alpha$  being the linear absorption coefficient. It is important to emphasize that Eq.1 holds for  $\beta I_0 L_{eff} \ll 1$ . The origin of the absorptive nonlinearity may be associated with a saturation of the single photon absorption ( $\beta < 0$ ) or a multiphoton absorption ( $\beta > 0$ ). In particular, the phenomenon of the saturable nonlinear absorption is marked by a symmetric transmittance profile exhibiting maximum at z = 0. On the other hand, a multiphoton absorption phenomenon is characterized by a symmetric transmittance profile exhibiting minimum at z = 0.

24 🛛 🖌 R. S. SILVA ET AL.



**Figure 2.** Extinction spectra of gold nanorods dispersed in a homeotropic smectic sample. Notice the transversal plasmon band ( $\lambda_t = 517$  nm) has a higher extinction than the longitudinal plasmon band ( $\lambda_l = 682$  nm), indicating that the gold nanorods are aligned parallel to the far-field nematic director. The inset shows the TEM images of gold nanorods in the smectic liquid crystal.

#### 4. Results

In Figure 2, we present the extinction spectrum of a homeotropic smectic sample doped with gold nanorods at T = 302 K, for a null external field. As one can observe the extinction spectrum exhibits two peaks at  $\lambda_t = 517$  nm and  $\lambda_l = 682$  nm, which correspond to the typical transversal and longitudinal plasmon resonances of gold nanorods presenting an average length L = 40 nm, with an aspect ratio around r = 2.5 (see the inset). In particular, we observe that the transversal plasmon band is slightly higher than the longitudinal one, indicating that gold nanorods exhibit an average alignment along the far-field nematic director. Such a result indicates that the smectic ordering tends to suppress the orientational fluctuations of gold nanorods around the nematic director [20], leading to the reduction of the longitudinal plasmon resonance.

In Figure 3 we exhibit the typical the position dependence of the far-field normalized transmittance of a homeotropic 8CB sample containing gold nanorods, for Z-scan measurements carried out in the configuration of fully open aperture (S = 1). The Z-scan measurements were performed at T = 302 K. The homeotropic smectic sample has been subjected to different values of the external electric field, with  $E = V/\ell_0$ . Here, V corresponds to the applied voltage in the sample. As one can observe, a nonlinear absorption phenomenon takes place in smectic sample doped with gold nanorods, corresponding to a saturation of the linear absorption, as shown in 3(a). Such a phenomenon is mainly associated with the reduction of the orientational fluctuations of the nanorods due to the high energy cost to disturb smectic layers. As the electric field is raised above to a threshold (V > 3.5 V), we observe that the position dependence of the far-field normalized transmittance is strongly affected by the field. In particular, we notice that the electric field tends to suppress the nonlinear absorption in the samples, indicating that orientational order of the gold nanorods is modified by the application the external field. In fact, a static electric field tends to drag the gold nanoparticles due to the electrophoresis force [23], thus leading to the reduction of the saturable absorption phenomenon.

#### MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS 😔 25



**Figure 3.** The position dependence of the far-field normalized transmittance of a homeotropic 8CB sample containing gold nanorods, for Z-scan measurements carried out in the configuration of fully open aperture (S = 1). Different values of the electric field are considered: (a) V = 0 V (E = 0) and (b) V = 4 V ( $E = 4 \times 10^{-2}$  V/cm). Solid and dashed lines correspond to the best fit curves using the Eq. 1. Notice that electric field tends to suppress the nonlinear absorption phenomenon, indicating that the average alignment of gold nanorods is perturbed by the external field.

#### 5. Summary and conclusions

In summary, we studied how an external electric field affects the nonlinear absorption phenomenon in a smectic liquid crystal doped with gold nanorods. By using the Z-scan technique in the configuration of normal incidence and fully open aperture, we showed that a strong electric field may be used to suppress the nonlinear absorption in the smectic sample. Such a results suggest that the electric field modifies the effective alignment of gold nanorods that is induced by smectic ordering. More specifically, an electrophoresis force takes place in gold nanorods as the applied field in the smectic samples is increased [23], modifying the alignment of gold nanorods.

#### Funding

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

#### References

- [1] Khoo, I. C., & Wu, S. T. (1993).
- [2] Khoo, I. C., Li, H., & Liang, Y. (1994) Opt. Lett. 19, 1723.
- [3] Pagliusi, P., & Cipparrone, G. (2004) Phys. Rev. E 69, 061708.
- [4] Eichler, H. J., Hilliger, G., Macdonald, R., & Meindl, P. (1997) Phys. Rev. Lett. 78, 4753.
- [5] Conti, C., Peccianti, M., & Assanto, G. (2004) Phys. Rev. Lett. 92, 113902.
- [6] Jánossy, I., & Kósa, T. (1992) Opt. Lett. 17, 1183.
- [7] Esteves, J., & Neto, A. M. F. (2002) Liq. Cryst. 29, 733.
- [8] Li, J., Wang, I., & Fayer, M. D. (2005) J. Phys. Chem. B 109, 6514.
- [9] Liu, Q., Senyuk, B., Tang, J., Lee, T., Qian, J., He, S., & Smalyukh, I. I. (2012) Phys. Rev. Lett. 109, 088301.
- [10] Karpinski, P., & Miniewicz, A. (2009) Europhys. Lett. 88.
- [11] Vardanyan, K. K., Palazzo, E. D., & Walton, R. D. (2011) Liq. Cryst. 38, 709.

- 26 🛞 R. S. SILVA ET AL.
- [12] Pratibha, R., Park, K., Smalyukh, I. I., & Park, W. (2009) Opt. Express 17, 19459.
- [13] Acreman, A., Kaczmarek, M., & D'Alessandro, G. (2014) Phys. Rev. E 90.
- [14] Kurochkin, O., Murugesan, Y. K., Bennett, T. P., D'Alessandro, G., Reznikov, Y., Tang, B. J., Mehl, G. H., & Kaczmarek, M. (2016) Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 11503.
- [15] Hadjichristov, G. B., Marinov, Y. G., Petrov, A. G., Bruno, E., Marino, L., & Scaramuzza, N. (2014) J. Appl. Phys. 115.
- [16] Lysenko, D., Ouskova, E., Ksondzyk, S., Reshetnyak, V., Cseh, L., Mehl, G., & Reznikov, Y. (2012) Eur. Phys. J. E 35.
- [17] Ouskova, E., Lysenko, D., Ksondzyk, S., Cseh, L., Mehl, G. H., Reshetnyak, V., & Reznikov, Y. (2011) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 545, 123/[1347].
- [18] Podoliak, N., Bartczak, D., Buchnev, O., Kanaras, A. G., & Kaczmarek, M. (2012) J. Phys. Chem. C 116, 12934.
- [19] Lenart, V. M., Turchiello, R. F., Goya, G. F., & Gómez, S. L. (2015) Braz. J. Phys. 45, 213.
- [20] de Melo, P. B., Nunes, A. M., Omena, L., do Nascimento, S. M. S., da Silva, M. G. A., Meneghetti, M. R., & de Oliveira, I. N., (2015) *Phys. Rev. E 92*, 042504.
- [21] da Silva, M. G. A., Nunes, A. M., Meneghetti, S. M. P., & Meneghetti, M. R. (2013) C. R. Chemie 16, 640.
- [22] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T.-H., Hagan, D. J., & Stryland, E. W. v. (1990) *IEEE J. Quantum Electron.* 26, 760.
- [23] Edwards, B., Engheta, N., & Evoy, S. S. (2007) J. Appl. Phys. 102, 024913.