

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RICARDO SANTOS SILVA

Investigação das propriedades ópticas
não-lineares de cristais líquidos
esmétricos dopados com nanobastões de
ouro

Maceió - Brasil
Março - 2016

RICARDO SANTOS SILVA

Investigação das propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos esmétricos dopados com nanobastões de ouro

Dissertação apresentada no Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas como requisito
necessário para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Orientador:
Prof. Italo M. N. de Oliveira

Maceió - Brasil
Março - 2016

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

Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

- | | |
|-------|---|
| S586i | <p>Silva, Ricardo Santos.
Investigação das propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos
esmétricos dopados com nanobastões de ouro / Ricardo Santos Silva. – 2016.
52 f. : il. grafs.</p> <p>Orientador: Ítalo Marcos Nunes de Oliveira.</p> <p>Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2016.</p> <p>Bibliografia: f. 49-52.</p> <p>1. Física. 2. Óptica não linear. 3. Cristais líquidos. 3. Nanopartículas. I. Título.</p> <p>CDU: 538.9</p> |
|-------|---|



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física

Programa de Pós Graduação em Física

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

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Investigação sobre as propriedades ópticas não lineares de
cristais líquidos esméticos dopados com nanobastões de ouro”

por

Ricardo Santos Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Italo Marcos Nunes de Oliveira (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e José Henrique Araújo Lopes de Andrade, do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas (Campus Arapiraca), consideram o candidato **aprovado com grau “A”**.

Maceió, 13 de março de 2016


Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira


Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca


Prof. Dr. José Henrique Araújo Lopes de Andrade

A meus pais...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a meus pais José Valentim da Silva e Marizete Santos Silva, que ajudaram-me a seguir o caminho que sempre sonhei, guiando-me por um caminho digno e honrado, sempre respeitando o próximo. Trabalhando duro na lavoura, eles nunca deixaram que faltasse o necessário tanto para mim, quanto para minha irmã. Apesar das brigas sempre tive sua ajuda quando precisei e agradeço muito a eles, pois o homem que me tornei hoje é graças a eles.

A minha segunda mãe Nadiege, que sempre esteve ao meu lado em todas as horas, uma das pessoas mais importantes de minha vida. Sempre que precisei ouvir um conselho ela estava lá. Quando precisei de umas broncas ou até mesmo ouvir um não, ela também estava lá. Agradeço a todos os professores que tive ao longo da minha vida, pois todos contribuíram direta ou indiretamente para que eu conseguisse chegar aqui e sempre vão ser um exemplo para mim.

Agradecer ao professor Italo Nunes de Oliveira, por toda paciência, compreensão, conhecimento e pela total liberdade dada a seus alunos. Também agradeço pelas broncas, que não foram poucas, mas que me fizeram amadurecer. Foi um prazer trabalhar com o senhor.

Aos meus amigos Tasso, Wesley pelos grandes momentos que vivemos desde a graduação. As viagens que foram sensacionais. Também gostaria de agradecer a todos os amigos do curso de Física Licenciatura: Alberto, Andressa, Flavia, Janielma, por terem tornado a jornada até aqui, um pouco melhor com suas presenças. Ao Diogo, que foi um dos primeiros amigos que tive no início da graduação, aos novos parceiros Neudes e Henrique.

Agradecer aos novos amigos que conquistei durante o mestrado: Pedro Júnior, Pedro Vitor e Professora Lidiane Omena por toda a disponibilidade e presteza, bsem falar das resenhas no laboratório. Agradecer ao Rafael que não o conhecia antes do mestrado, mas que se tornou um irmão, uma pessoa ímpar que desejo todo o sucesso na sua nova etapa.

E por fim, mas não menos importante, agradecer aquela que entrou em minha vida pra nunca mais sair, minha noiva e futura esposa Liara Maria. Obrigado pelo apoio, ajuda e por todo o seu carinho, que até mesmo nos momentos difíceis, que não foram poucos, você sempre esteve ao meu lado.

Agradeço a todas as pessoas que não constam aqui, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação acadêmica.

Ensinar a aprender, para poder aprender a ensinar.

RESUMO

O presente trabalho é dedicado ao estudo das propriedades ópticas não-lineares de amostras esmélicas contendo nanopartículas de ouro com um formato de bastão. Usando a técnica de varredura Z resolvida no tempo, nós determinamos os coeficientes de refração e de absorção não-lineares, nas vizinhanças da transição de fase nemática-esmélica-A. Os nossos resultados revelam que esses coeficientes são sensíveis a temperatura da amostra. Em particular, nós mostramos que o índice de refração não-linear apresenta um comportamento singular próximo à temperatura de transição. Além disso, nós mostramos que uma resposta óptica não-linear pode ocorrer em temperaturas onde a ordem esmélica está bem estabelecida. Será realizada uma discussão detalhada dos efeitos associados com as nanopartículas de ouro. E uma introdução sobre os mecanismos por trás da não-linearidade óptica em amostras de cristais líquidos esmélicos.

Palavras-chave: Nanopartículas, Cristais Líquidos, Efeitos não lineares.

ABSTRACT

The present work is devoted to the study of the nonlinear optical properties of smectic samples containing gold nanoparticles with a rod shape. By using the time-resolved Z-scan technique, we determine the nonlinear refractive and absorptive coefficients at the vicinity of the smectic-A-nematic phase transition. Our results reveal that such coefficients are sensitive to the sample temperature. In particular, we show that the nonlinear refractive index presents a singular behavior close to the transition temperature. Further, we show that a nonlinear optical response may take place at temperatures where the smectic order is well established. We provide a detailed discussion of the effects associated with the introduction gold nanoparticles on the mechanisms behind the optical nonlinearity in liquid-crystal samples.

Keywords: Nanoparticles, Liquid crystals, Nonlinear effects.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Breve História dos Cristais Líquidos	2
1.2	Tipos de Cristais Líquidos	4
1.2.1	Cristais líquidos liotropicos	4
1.2.2	Cristais líquidos poliméricos	5
1.2.3	Cristais líquidos termotrópicos	5
1.3	Fases dos Cristais Líquidos Termotrópicos	6
1.3.1	Fase nemática	7
1.3.2	Fase esmética	8
1.3.3	Fase colestérica	9
1.4	Cristais Líquidos e Nanopartículas de Ouro	10
1.5	Aplicações Cristais Líquidos	14
1.6	Apresentação Geral do Trabalho	15
2	FUNDAMENTOS DA ÓPTICA NÃO LINEAR	17
2.1	Óptica Não Linear	17
2.1.1	Aspecto da óptica não linear	18
2.1.2	Efeitos não lineares de terceira ordem	20
2.1.3	Refração não linear e Efeito de auto-focalização	21
2.2	Técnica de Varredura-Z	22
2.2.1	Absorção não linear	24
2.2.2	Varredura-Z resolvida no tempo	25
2.3	Reorientação do Vetor Diretor - Torque Óptico	27
2.4	Efeitos Térmicos Sobre a Birrefringência Nemática	30
2.4.1	Modelo de lente térmica	31
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1	Introdução	34
3.2	Amostras	34
3.2.1	Cristal Líquido 8CB	34
3.2.2	Nanopartículas de Ouro (AuNps)	35
3.2.3	Processo de preparação da célula	36

3.3	Aparato Experimental	38
3.3.1	Medida do perfil do feixe	39
4	RESULTADOS	41
4.1	Introdução	41
4.2	Medidas de Varredura Z - Fenda Fechada	41
4.3	Medidas de Varredura Z - Fenda Aberta	44
4.3.1	Efeito de campo externo	46
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	48
	Referências Bibliográficas	49

Lista de Figuras

1.1	Esquema ilustrativo do grau de ordenamento das fases sólida, líquido-cristalina e líquido-isotrópica	1
1.2	Friedrich Reinitzer (1857-1927) e Otto Lehmann (1855-1922)	2
1.3	Estrutura química e representação do sódio dodecilsulfato (sabão) formando micelas	4
1.4	Ilustração de um Cristal Líquido polimérico: (a) cadeia principal em bastão, (b) semelhante a bastão na lateral e (c) Discoide.	5
1.5	Estrutura molecular simples de um Cristal Líquido.	6
1.6	Molécula de cristal líquido formando com o seu eixo maior um ângulo θ com o diretor.	6
1.7	Molécula de cristal líquido na fase nemática.	7
1.8	Molécula de cristal líquido na fase esmética-A.	8
1.9	Molécula de cristal líquido na fase esmética-C.	9
1.10	Representação da fase esmética C*, observa-se uma rotação a partir de uma camada para outra formando uma hélice	9
1.11	Molécula de cristal líquido na fase colestérica.	10
1.12	Representação esquemática de uma oscilação de plasmon localizada.	11
1.13	Nanopartícula de ouro disperso em cristal líquido nemático.	13
1.14	Realinhamento óptico e efeito plasmônico dos nanobastões com cristais líquidos.	14
1.15	Esquema simples de um display.	15
2.1	Gráfico da polarização induzida em função do campo aplicado, ilustrando o comportamento em meios lineares e não lineares.	19
2.2	Ilustração que o meio não linear ($n_2 > 0$) de espessura L, se comporta como uma lente convergente; (b) meio ($n_2 < 0$) se assemelha a uma lente divergente	21
2.3	Esquema simples da técnica de varredura Z.	22
2.4	Representação do sinal medido durante a varredura Z para um meio com índice de refração não linear positivo. Em (a) observamos que a intensidade possui um valor mínimo, representado por um vale. Em (b), a intensidade possui um valor máximo, representado por um pico. Em (c) obtemos a curva da transmitância normalizada em função de z.	23
2.5	Representação de uma varredura-Z no tempo	26

2.6	Transiente na intensidade para uma amostra situada nas regiões pré-focal e pós-focal da lente usada no aparato de varredura Z. Aqui a amostra se comporta como uma lente convergente de matéria, equivalente a $n^2 > 0$	27
2.7	Interação de um laser polarizado linearmente (raio extraordinário) com um filme de cristal líquido nemático alinhado homeotrópicamente. $\hat{n}$ e $\hat{n}'$ representam o alinhamento molecular médio antes e depois da aplicação do feixe óptico	28
2.8	Reorientação do vetor diretor induzida por laser linearmente polarizado ao longo de um filme de cristal líquido nemático com alinhamento homeotrópico	29
3.2	Espectro de absorção do 8CB.	35
3.1	Representação da estrutura química do 8CB.	35
3.3	Microscopia eletrônica de transmissão dos nanobastões.	36
3.4	Ilustração de uma célula usada neste trabalho	37
3.5	Representação do aparato de varredura Z resolvido no tempo	38
3.6	Representação da curvatura do feixe.	39
3.7	Medida da cintura do feixe	40
4.1	Transmitância para uma medida de varredura Z resolvida no tempo realizada no 8CB contendo nanobastões de ouro. A temperatura da amostra foi de $T = 309$ K. São apresentados os melhores ajustes da curva de varredura usando os modelos de Sheik-Bahae [48] (linha vermelha) e de lente térmica [60] (linha azul). Note que o modelo de Sheik-Bahae é o que melhor se ajusta ao dados (círculos pretos), indicando que o fenômeno de reorientação do diretor e dos nanobastões desempenha um papel importante na resposta não linear do sistema.	42
4.2	Transmitância normalizada para medidas de varredura Z resolvida no tempo realizadas no 8CB contendo nanobastões de ouro, para diferentes temperaturas da amostra: (a) $T = 304.6$ K (fase nemática) e (b) $T = 302.6$ K. As linhas sólidas correspondem ao ajuste teórico usando a equação 2.13. Note que uma pequena redução na amplitude pico-vale, indicando que o índice de refração não linear é sensível à temperatura da amostra.	42
4.3	Dependência térmica do índice de refração não linear do cristal líquido 8CB dopado com nanobastões de ouro. Note que o valor de n_2 cresce nas proximidades da transição nemática-esméctica-A.	43
4.4	Transmitância normalizada para medidas de varredura Z resolvida no tempo realizadas no 8CB contendo nanobastões de ouro, em temperaturas bem abaixo da temperatura de transição nemática-esméctica-A: $T = 303.1$ K (círculos pretos) e $T = 302.3$ K (quadrados vermelhos). As medidas foram realizadas no regime de detecção com fenda fechada ($S = 0,1$). Note que o vale é suprimido na região pré-focal ($z < 0$), indicando a existência de uma contribuição não linear para a absorção da amostra.	44

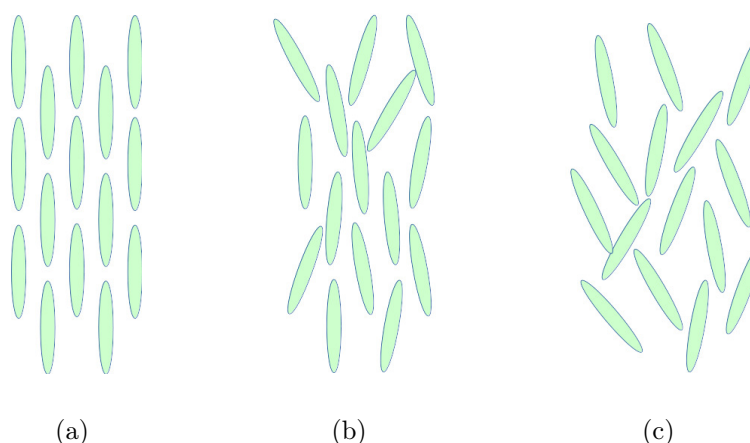
- 4.5 Transmitância normalizada para medidas de varredura Z resolvida no tempo realizadas no 8CB contendo nanobastões de ouro, em temperaturas bem abaixo da temperatura de transição nemática-esméctica-A: $T = 302$ K (círculos pretos) e $T = 305$ K (quadrados vermelhos). As medidas foram realizadas no regime de fenda aberta, $S = 1, 0$. Note que a contribuição não linear para absorção torna-se relevante apenas em temperaturas onde a fase esméctica-A já está bem estabelecida. 45
- 4.6 Dependência térmica do coeficiente de absorção não linear do cristal líquido 8CB dopado com nanobastões de ouro. Note que o valor absoluto de $\chi^{(3)}$ tende a atingir um valor máximo quando a temperatura é muito menor que T_{AN} 46
- 4.7 Transmitância normalizada para medidas de varredura Z resolvida no tempo realizadas no 8CB dopado com nanobastões de ouro, em $T = 302$ K. Diferente valores de campo externo são considerados: (a) $E_{ex} = 5 \times 10^3$ V/m, (b) $E_{ex} = 1 \times 10^4$ V/m, (c) $E_{ex} = 2 \times 10^4$ V/m, e (d) $E_{ex} = 4 \times 10^4$ V/m. 47

1

INTRODUÇÃO

Quando estudamos no ensino básico os estados da matéria, os professores nos ensinaram que a matéria era classificada em três estados, sólido, líquido e gasoso. Contudo alguns compostos orgânicos exibem uma enorme quantidade de fases entre estes estados sólido cristalino e líquido isotrópico. Tais fases possuem propriedades mecânicas, ópticas e estruturais entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Por esse motivo, estas fases são denominadas de fases líquido-cristalinas ou cristais líquidos [1]. Semelhante a um líquido isotrópico, os cristais líquidos têm a capacidade de fluir e também, como em um sólido cristalino, possuem um certo ordenamento médio das moléculas. Sendo assim, os cristais líquidos apresentam características mecânicas e ópticas similares a um sólido cristalino. Na figura 1.1 mostramos o ordenamento das moléculas com as transições de fase, efeito originado devido ao aumento da temperatura.

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



Fonte: Autor, 2016.

1.1 Breve História dos Cristais Líquidos

O estudo dos cristais líquidos teve seu início no ano de 1888, sendo o principal responsável pelas primeiras pesquisas Friedrich Reinitzer, botânico austríaco de 30 anos que trabalhava na Universidade 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 grande maioria dos seus resultados não é de interesse particular em um contexto de cristais líquidos[1]. No entanto quando estava estudando o benzoato de colesterila, encontrou dois pontos de fusão. O primeiro ocorrido em $145,5^{\circ}\text{C}$, no qual a substância derretia acentuadamente para formar uma massa fundida, opaca e turva em vez do produto fundido claro como habitual. Uma vez 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 $178,5^{\circ}\text{C}$ [2]. Na figura 1.2 temos a imagem de Friedrich Reinitzer e também de Lehmann junto ao seu microscópio.

Figura 1.2: Friedrich Reinitzer (1857-1927) e Otto Lehmann (1855-1922)



(a)



(b)

Fonte:[3]

Com muitas questões em aberto e sem saber como descrever as transições apresentado pelo composto, Reinitzer decidiu procurar Otto Lehmann, um cristalógrafo bem conhecido na época. A expectativa de Reinitzer era que com medidas de microscopia de luz polarizada, Lehmann conseguisse descobrir sobre o que realmente estava acontecendo com aqueles materiais. No entanto, Reinitzer não prosseguiu com a pesquisa cabendo a Lehmann continuar a desenvolver o conhecimento sobre tais fenômenos. Ele começou um estudo sistemático, cujo o primeiro material foi o benzoato de colesterila 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 contínuo, mas outras características sob o microscópio convenciam Lehmann que estava lidando com um sólido [2]. 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 coexistir [2].

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 que um grande número de substâncias que podiam existir na nova fase, desde que satisfizessem 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. Sua principal obra publicada em 1908, e com ela, aumentou muito o número de compostos líquido-cristalinos identificados, chegando a um total de cerca de 200, compostos orgânicos com moléculas muito complicadas. No entanto, Daniel Vorlander ainda incluía o iodeto de prata entre eles, considerando-o como o “único composto inorgânico” [4], ele também em 1924 supôs a possibilidade da existência de mesofases das moléculas em formato de folhas, mas suas tentativas de realizar quaisquer experimento, com este comportamento tinham sido frustrada e muito provavelmente porque as moléculas que observou eram desprovidas de cadeias alquílo flexíveis. Ele mencionou em seu artigo que moléculas no formato de folhas não formam nenhum tipo de cristal líquido. É claro, as mesmas moléculas rodeadas por longas cadeias alifáticas são agora bem conhecidas para formar mesofases. Isto mostra que havia muito a conhecer, onde a verdadeira natureza destes compostos continuava a ser mal entendida naquela época, seja como for, graças as medições de Daniel Vorlander que foi possível a partir desse momento preparar uma grande quantidade de novas substâncias mesomórficas [4].

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 [1]. Os primeiros trabalhos teóricos coltados a descrição das propriedades físicas dos cristais líquidos foi desenvolvido por Carl Oseen e F.C.Frank entre os anos de 1920 e 1958, em que descrevem as propriedades elásticas dos cristais líquidos usando o que hoje é conhecido como teoria elástica de Frank-Oseen. No ano de 1942 V. Tsevtkov introduzia um novo parâmetro de ordem para descrever a fas nemática, relacionando a birrefringência dos cristais líquidos à anisotropia da estrutura molecular dos compostos líquido-cristalinos [5]. 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 [6, 7]. 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 [8, 9].

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 digitais. As pesquisas de cristais líquidos tem 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

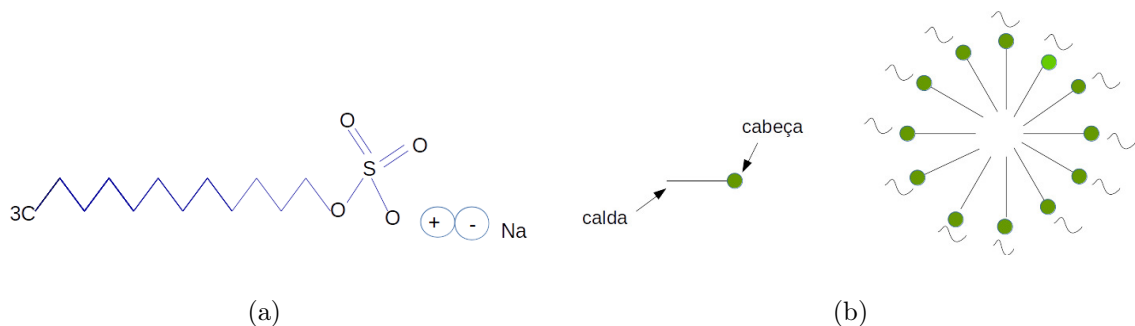
Os cristais líquidos são materiais que além das fases sólida cristalina e líquido isotrópica, também apresentam fases intermediárias que fluem como líquidos e ainda possuem algumas propriedades físicas com características de cristais. Estes materiais que apresentam essas fases incomuns são frequentemente chamados de mesógenos, enquanto que as várias fases 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 do sistema [10].

1.2.1 Cristais líquidos liotropicos

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[11].

Os cristais líquidos liotrópicos são obtidos quando uma concentração apropriada de um material anfifílico é dissolvido em solventes polares. Moléculas anfifílicas se caracterizam por possuírem 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 1.3 mostramos a estrutura de uma molécula de dodecilsulfato de sódio que possui tais características. Nos cristais líquidos liotropicos, 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 1.3: Estrutura química e representação do sódio dodecilsulfato (sabão) formando micelas

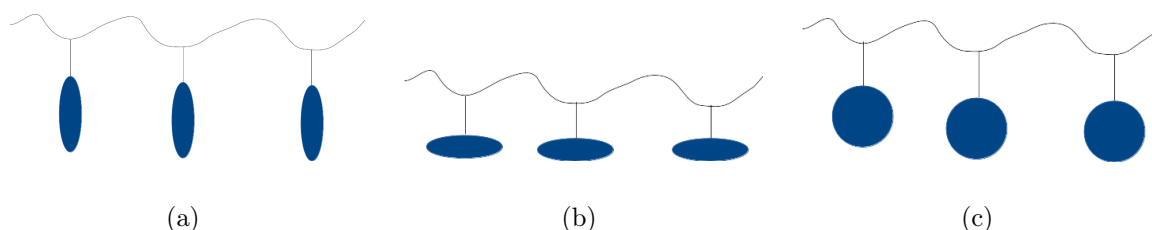


Fonte: Autor, 2016.

1.2.2 Cristais líquidos poliméricos

O trabalho de Finkelmann e Ringsdorf impulsionou importantes realizações para a síntese de cristais líquidos poliméricos [12, 13]. Estes materiais que combinam a anisotropia dos mesogênos líquido-cristalinos, com as propriedades mecânicas dos polímeros. Embora houvessem algumas tentativas anteriores[13], a sua abordagem de associar mesogênos à cadeia principal de um polímero, permitiu que as unidades de cadeia criasse um ordenamento de longo alcance. A figura 1.4 mostra uma representação de como são os mesogênos.

Figura 1.4: Ilustração de um Cristal Líquido polimérico: (a) cadeia principal em bastão, (b) semelhante a bastão na lateral e (c) Discoide.



Fonte: Autor, 2016.

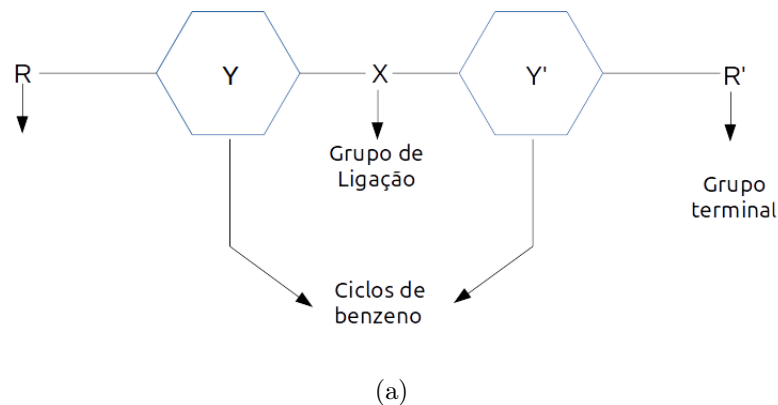
Existem três tipos comuns de polímeros que são caracterizados pelo grau de flexibilidade. O tipo vinil é o mais flexível, o polímero Dupont Kevlar é semi-rígido, e a cadeia de polipeptídio é a mais rígida. Mesogênicos poliméricos cristalinos são classificados de acordo com a arquitetura molecular do arranjo dos monómeros mesogênicos[14]. Os cristais líquidos poliméricos em geral caracterizam-se por possuir um grau de viscosidade muito maior que nos monómeros, e que parecem ser úteis para aplicações de armazenamento óptico.

1.2.3 Cristais líquidos termotrópicos

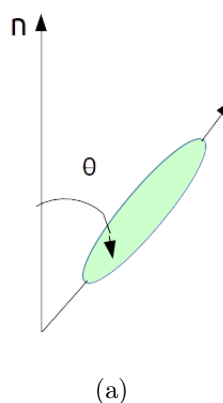
Os cristais líquidos termotrópicos são aqueles em que as mesofases são observadas exclusivamente pela variação de temperatura do composto [13]. A estrutura química específica de uma molécula de um cristal líquido termotrópico é mostrado na figura 1.5, onde Y e Y' representam dois grupos cíclicos, que podem ser aromáticos ou ser do tipo ciclohexano. Estes grupos são conectados por uma cadeia rígida, X, que é responsável pela parte rígida da amostra. Há ainda a presença de duas cadeias flexíveis R e R', conectadas à parte central rígida da molécula. Tais cadeias são responsáveis pela variedade de mesofases que um composto pode apresentar, enquanto a parte rígida é responsável pela anisotropia 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 1.6, é mostrado a orientação relativa entre a direção do eixo maior da molécula e o vetor diretor.

Figura 1.5: Estrutura molecular simples de um Cristal Líquido.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 1.6: Molécula de cristal líquido formando com o seu eixo maior um ângulo θ com o diretor.

Fonte: Autor, 2016.

Os cristais líquidos termotrópicos são os mais comuns e são também os mais estudados por possuírem propriedades ópticas lineares e não lineares intrigantes. Além de serem formados por moléculas em formato de bastão, chamadas de calamíticas, cristais líquidos termotrópicos pode ser formados por moléculas em forma 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 Fases dos Cristais Líquidos Termotrópicos

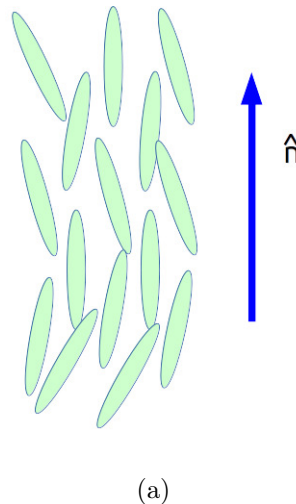
Como foi dito na seção anterior, cristais líquidos termotrópicos podem apresentar uma grande variedade de fases líquido-cristalinas, dependendo de sua estrutura química. Embora existam mais de 30 mesofases, existem três tipos principais e que correspondem

aqueles mais usados em aplicações tecnológicas. São elas as fases nemática, esmértica e colestérica. Essas mesofases são definidas e diferenciadas pelo tipo de ordem posicional e orientacional apresentado pelo sistema. A seguir, faremos uma breve discursão sobre cada uma destas fases, dando ênfase em suas principais características.

1.3.1 Fase nemática

A fase mais simples dos cristais líquidos é a chamada a fase nemática. O termo nemático vem da palavra grega para “fios de”[15] 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 de diretor, mostrado na figura 1.7.

Figura 1.7: Molécula de cristal liquido na fase nemática.



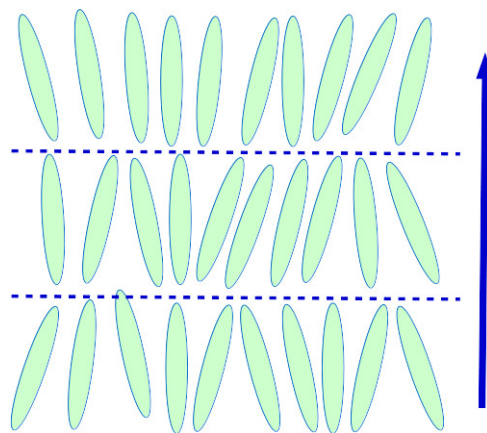
Fonte: Autor, 2016.

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 diferirem. Assim o sinal do diretor não possui nenhum significado físico, $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$. Opticamente, a fase nemática comporta-se como um material uniaxial com um centro de simetria [16]. Apesar de haver moléculas nemáticas biaxiais no qual elas se orientam em direções definidas pelo eixo principal e também por um eixo secundário, neste trabalho utilizamos apenas moléculas uniaxiais que apresentam apenas uma direção preferencial definida pelo eixo óptico da mostra.

1.3.2 Fase esmética

A palavra “esmética”, é derivada da palavra grega para o sabão. Esta origem aparentemente ambígua é explicável pelo fato de que a substância espessa e muitas vezes escorregadia é encontrada na parte inferior de um prato de sabão, e na verdade, se trata de um tipo de cristal líquido esmético. O estado esmético é outra distinta mesofase dos cristais líquidos. Moléculas nesta fase mostram um grau de ordem de translação, não presente na fase nemática. Na fase esmética as moléculas manter-se na ordem de orientação típica da fase nemática, mas também tendem a agrupar-se em camadas ou planos. Estas camadas tendem a manter um espaçamento bem definido, podendo deslizar livremente umas sobre as outras o movimento é restringido no interior destas camadas, com espaçamento bem definido, podendo deslizar livremente uma sobre as outras [17, 2]. Isto porque não há ordem posicional no interior de cada camada, que constitui um líquido bidimensional. A existência de camadas configura uma ordem posicional unidimensional de quase longo-alcance. No interior das camadas, podem existir diferentes tipos de alinhamento molecular, que caracterizam diferentes mesofases esméticas. A fase esmética mais simples é a esmética-A, no qual o diretor é perpendicular ao plano das camadas [17] como ilustrado na figura 1.8.

Figura 1.8: Molécula de cristal líquido na fase esmética-A.

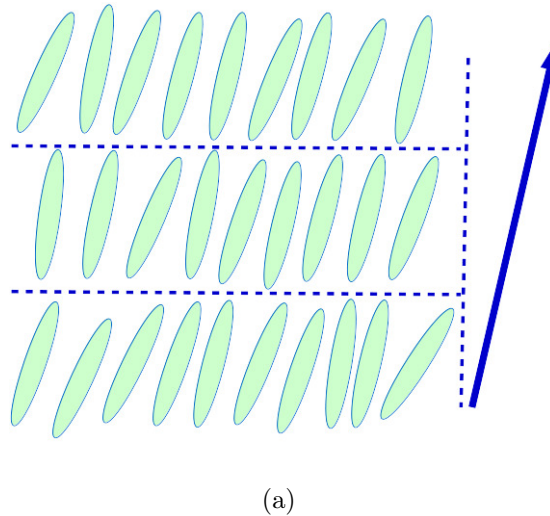


(a)

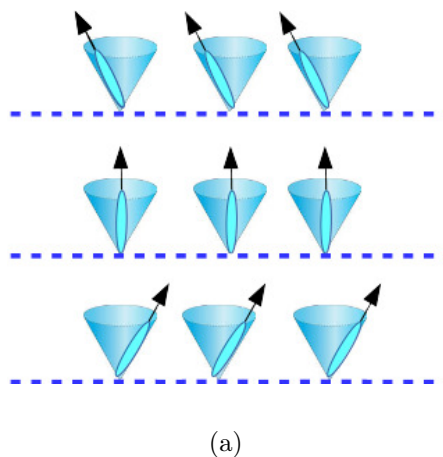
Fonte: Autor, 2016.

Na mesofase esmética-C, como ilustrado na figura 1.9, as moléculas estão organizadas como na esmética-A, mas o diretor faz certo ângulo com a direção normal ao plano das camadas esméticas. Se este ângulo varia de forma periódica ao longo da amostra, temos uma nova fase denominada de fase esmética-C*, representada na figura 1.10. A diferença é que este ângulo de rotação varia de uma camada para outra, formando uma hélice circular. Neste caso, o diretor da mesofase esmética-C* não é paralelo ou perpendicular às camadas, ele gira a partir de uma camada para outra[2]. Esta fase é observada apenas em compostos quirais.

Figura 1.9: Molécula de cristal líquido na fase esmética-C.



Fonte: Autor, 2016.

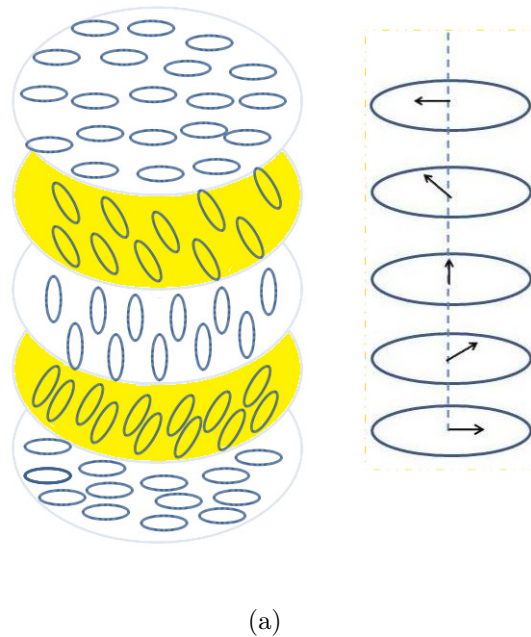
Figura 1.10: Representação da fase esmética C^* , observa-se uma rotação a partir de uma camada para outra formando uma hélice

Fonte: Autor, 2016.

1.3.3 Fase colestérica

A fase colestérica é uma fase do cristal líquido que é tipicamente constituída por moléculas mesogênicas nemáticas que contêm um centro quiral. Tal centro quiral produz forças intermoleculares que favorecem uma distorção helicoidal do vetor diretor ao longo da amostra. A rotação do vetor diretor é então caracterizada pelo passo da hélice circular, chamado de pitch, P [16, 17]. As moléculas que formam esta fase são sempre opticamente ativas [18], ou seja quiral. Na figura 1.11, é mostrada uma representação esquemática da fase colestérica.

Figura 1.11: Molécula de cristal líquido na fase colestérica.



Fonte: Autor, 2016.

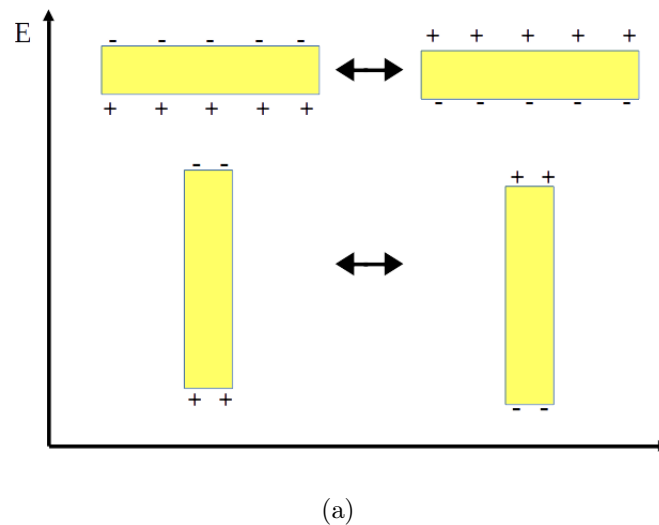
1.4 Cristais Líquidos e Nanopartículas de Ouro

Durante as últimas décadas, vários trabalhos têm sido voltados ao estudo dos efeitos associados à adição de corantes sobre as propriedades ópticas dos cristais líquidos [19]. Embora uma substancial melhora nas propriedades ópticas lineares dos cristais líquidos tenha sido observada, a presença de corantes diminui a estabilidade química dos compostos líquido-cristalinos [19]. Desta forma, há um grande apelo pelo desenvolvimento de novas estratégias de melhoria das propriedades dos cristais líquidos, sem que a estabilidade dos compostos seja comprometida. Neste contexto, o uso de nanopartículas de ouro têm se mostrado uma estratégia eficiente.

O primeiro estudo rigoroso de nanopartículas de ouro foi realizada por Michael Faraday em 1850 [20]. Em 1857, ele apresentou o seu trabalho para a Royal Society, postulando que a cor vermelha característica da solução foi causado pela pequena dimensão do ouro na solução. Também mostrou que a adição de sais faria com que os colóides sofressem uma mudança na cor, do vermelho para azul e que este processo poderia ser prevenido se os materiais orgânicos fossem adicionados antes dos sais. Estes processos são agora entendido como agregação e funcionalização das nanopartículas, respectivamente [21]

As nanopartículas de ouro são de particular interesse devido ao fenômeno de ressonância de plasmon [22]. Uma ressonância de plasmon corresponde a oscilação coletiva dos elétrons de condução em um metal, induzido por um campo eletromagnético. Os plasmons localizados de superfície são uma subclasse dos plasmons de superfície específicos para as nanopartículas [23]. Neste caso, a oscilação do plasmon é limitada pelas dimensões físicas das partículas. Na figura 1.12 é mostrada uma representação da interação entre a luz polarizada e nanobastões de ouro, que dá origem à oscilação coletiva

Figura 1.12: Representação esquemática de uma oscilação de plasmon localizada.



Fonte: Autor, 2016.

dos elétrons na superfície das nanopartículas, conhecida como ressonância de plasmons de superfície (SPR). O campo elétrico (E) da luz incidente (de 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 SPR: (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 banda na região visível, correspondente a oscilações dos elétrons ao longo do eixo curto. Esta banda é chamada de banda de plasmon transversal. Estas bandas de plasmons de superfície são dependentes do tamanho e da forma das nanopartículas, bem como das propriedades dielétricas do material circundante[24, 25].

Recentemente, as nanopartículas de ouro têm sido investigadas como possíveis dopantes para cristais líquidos. Uma grande quantidade de trabalhos foram desenvolvidos a partir de um artigo de IC Khoo, que propôs que os cristais líquidos dopados com nanopartículas de ouro podem ser utilizados para formar um material com alta ressonância de plasma sintonizável no regime de terahertz. Grande parte dos trabalhos iniciais foram realizados por Torstan Hegmann e seus colaboradores Brandy Kinkead e Martin Urbanski. Eles mostraram que mesmo com baixas concentrações de ouro, as nanopartículas podem induzir efeitos interessantes quando inseridos em matrizes de cristais líquidos [18, 26].

De fato, a introdução de NPs de ouro em materiais líquidos cristalinos tem sido utilizado com sucesso para obter sistemas híbridos com novas propriedades eletro-ópticas, que exploram a sensibilidade da ressonância de plasmon de superfície tanto à orientação do vetor diretor, como a amplitude de um campo externo aplicado. A reorientação do diretor na mesofase nemática pode ser utilizada como mecanismo eficaz para induzir e controlar a ordem de orientação das nanopartículas de ouro dispersas em cristais líquidos, dando ori-

gem a efeitos plasmonicos coletivos que afetam as propriedades ópticas do sistema híbrido. Sobre os efeitos associados com um campo externo, tem sido relatado que as amostras baseadas em cristais líquidos nemáticos e NPs de ouro apresentam uma baixa tensão de limiar Freedericksz de uma amostra pura, devido ao aumento da anisotropia dielétrica [27].

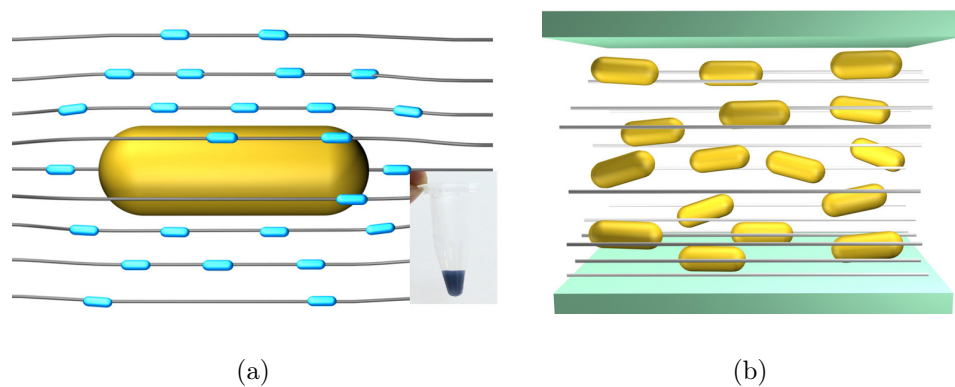
Uma dispersão estável dessas nanopartículas de ouro em ambientes líquidos cristalinos dependem da sua relação de aspecto e tamanho, refletindo as condições de ancoramento induzida pela funcionalização de superfície do material em questão, durante o seu processo de síntese [27, 28, 29]. Como consequência, as propriedades térmicas e hidrodinâmicas das amostras de cristais líquidos que contenham nanopartículas de ouro exibem uma rica fenomenologia associada com a anisotropia da interação hóspede-hospedeiro e a forma geométrica do dopante no cristal líquido [28, 29]. Em particular, uma forte anisotropia foi observada nos coeficientes de difusão de translação de nanopartículas de ouro anisotrópicas com respeito ao alinhamento de cristais líquidos nemáticos, governada pelo alinhamento de equilíbrio dos colóides e pela distorção local na ordem orientacional induzida pelas partículas. Além disso, medidas da não linearidade óptica induzida por efeito térmico revelaram que uma mudança na amplitude e no sinal do índice de refração não linear na presença de um campo magnético externo, dependendo da forma e do tamanhos das nanopartículas dispersas na fase nemática [30].

Dispersões de nanopartículas de ouro em cristais líquidos nemáticos são obtidos por passivação polimérica na superfície das nanopartículas, impondo fracas condições de contorno tangenciais para a orientação das moléculas calamíticas [27]. Na figura 1.3, temos a ilustração de nanobastões de ouro dispersos em cristais líquidos na fase nemática, com fracas condições de contorno tangenciais na região cilíndrica das nanopartículas. Neste caso, o agente superficial tende a impedir a aglomeração das partículas dentro dos cristais líquidos, além de favorecer um certo alinhamento em sua superfície. Muitos trabalhos foram realizados para investigar os efeitos da funcionalização das nanopartículas de ouro sobre a estabilidade da dispersão dos colóides em em cristais líquidos. A primeira publicação sobre a funcionalização do mesogênico foi feita por Georg Mehl, que baseou sua funcionalização em seu trabalho anterior com cristal líquido. Mehl havia postulado que para alcançar uma suspensão de nanopartículas extremamente solúvel, elas deveriam está numa fase líquida à temperatura ambiente [26].

Publicações afirmam que a inserção de nanopartículas faz com que as propriedades físicas dos cristais líquidos tenham um melhoria considerável. Entre as melhorias estão a redução do limiar Fréedericksz para a reorientação do diretor e aumento da faixa de temperatura, bem como as modificações na birrefringência, anisotropia dielétrica e não linearidade óptica da amostra. No que diz respeito ao potencial de limiar para reorientar do vetor diretor, chamado de limiar de Fréedericksz, sua diminuição foi atribuída a uma redução nas constantes elásticas causadas pela presença do dopantes anisotrópicos. Já as variações na temperatura de transição nemática-isotrópica estão associados aos efeitos de geração de desordem local e ancoramento superficial promovido pelas nanopartículas, especialmente naquelas com formato de bastão. Embora o efeito da adição de nanopartículas sobre estas duas propriedades tenham sido bem esclarecidas na comunidade científica, ainda não há um consenso sobre a origem dos efeitos da inserção de colóides

metálicos sobre a birrefringência e a anisotropia dielétrica [30, 31]. Um aumento nestes parâmetros é normalmente indicativo de um aumento na ordem local do cristal líquido e consequentemente a lógica implica que as nanopartículas de ouro inertes atuem no sentido de diminuir os efeitos desses parâmetros. Em seu artigo publicado em 2011, Goodby postulou que esses aumentos podem ser causados pela aglomeração anisotrópica dos ligantes nos pólos das partículas [32]. Hegmann refutou esta teoria em sua apresentação na conferência da Royal Society sobre as novas fronteiras anisotrópicas dos compósitos de partículas. Segunda sua observação o tamanho das partículas causa uma ordenação nos pólos ligantes que faria qualquer acoplamento ser insignificante perante o tamanho dessas partículas [30].

Figura 1.13: Nanopartícula de ouro disperso em cristal líquido nemático.



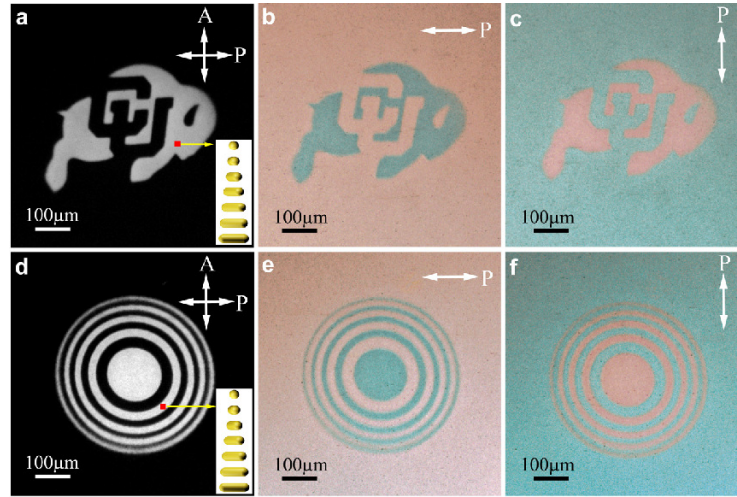
Fonte: [27]

No que diz respeito à aplicação de campos externos, nanopartículas de ouro anisotrópicas podem ser alinhadas e controlada pela luz. Camadas de fotoalinhamento denem as condições de contorno para o diretor na superfície do coloide, sendo sensíveis à polarização da luz incidente. A variação na direção preferencial do vetor diretor faz com que as nanopartículas anisotrópicas se alinhem segundo a variação do diretor 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 de nanobastões de ouro podem ser excitados 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 [27].

A Figura 1.14 mostra um exemplo de imagem gerada usando este princípio [27]. Na figura 1.14(a) é apresentada uma micrografia de luz polarizada de um em forma de "bafalo" numa célula uniformemente alinhada, obtido pela iluminação padronizada da camada de fotoalinhamento. Já nas figura 1.14(b) e 1.14(c), vemos o controle da excitação das bandas de absorção de plasmon transversais e longitudinais por meio da aplicação de um campo elétrico externo e do ajuste da orientação relativa entre o diretor e a polarização da luz incidente. Nas figura 1.14(d-f), são apresentados os mesmos tipos de imagens para

as franjas da difração de Fresnel [27].

Figura 1.14: Realinhamento óptico e efeito plasmônico dos nanobastões com cristais líquidos.



(a)

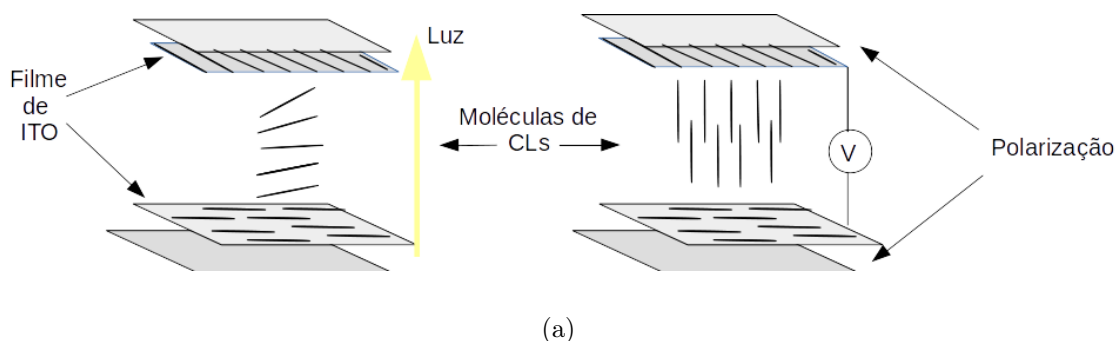
Fonte: [27]

Hoje em dia, 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 [33]. A dopagem do CLs induz um aumento da resposta óptica não linear, mantendo a qualidade óptica das células dopadas. Efeitos ópticos não lineares têm sido investigados em cristais líquidos com a adição de nanopartículas de ouro. As nanopartículas de ouro podem ser facilmente sintetizadas em diferentes solventes orgânicos com um controle preciso do seu tamanho, forma e superfície de revestimento. Como resultado eles podem servir como um dopante modelo para estudos óptico-eletrônicos [34]. Cristais líquidos dopados também possuem um espectro de absorção óptica caracterizado por uma ampla ressonância de plasmon de superfície deslocada para o vermelho, o que neste caso pode ser explicado pela formação dos agregados de nanopartículas. A variação na magnitude de 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 efetiva e na absorção linear [35].

1.5 Aplicações Cristais Líquidos

Como as pesquisas, cristais líquidos vêm evoluindo gradativamente durante as últimas décadas, tornando-se um material com grande importância tanto do ponto de vista tecnológico quanto do ponto de vista econômico. Hoje em dia vários equipamentos possuem tecnologia baseada em cristais líquidos, que vão desde os mais simples como mostradores digitais de relógios e calculadoras, ou até os mais sofisticados, como telefones inteligentes, computadores e painéis dos carros mais modernos. Em todos estes casos, o princípio de

Figura 1.15: Esquema simples de um display.



Fonte: Autor, 2016.

funcionamento é a reorientação do vetor diretor na presença de um campo externo, de forma que a rotação da polarização de uma luz transmitida pelo cristal líquido pode ser controlada, como mostra a figura 1.15. Na figura 1.15(a), temos a condição em que existe transmissão de luz quando a amostra está entre polarizadores cruzados, por conta da rotação da polarização da luz induzida pela birrefringência do cristal líquido. Na figura 1.15(b), vemos que o campo elétrico reorienta o vetor diretor, de forma que a luz que se propaga ao longo da amostra experimental apenas um índice de refração, suprimindo o rotação na polarização. Com isso, não há transmissão da luz.

Os cristais líquidos também tornam possível a criação de termômetros bem mais sofisticados, que exploram a sensibilidade das propriedades ópticas destas materiais a variações de temperatura [2].

Uma outra aplicação que tem ganho destaque é o imageamento óptico de gravação. Nesta tecnologia, uma célula de cristal líquido é colocada entre duas camadas de fotocondutor. A luz é aplicada sobre o fotocondutor, o que faz aumentar a condutividade do material, dando origem a um campo elétrico que age sobre o cristal líquido e que depende da intensidade da luz. Isto pode ser usado para gerar um padrão elétrico que será transmitido por um eletrodo, permitindo que a imagem possa ser gravada. Esta tecnologia ainda está sendo desenvolvida e é uma das áreas mais promissoras das pesquisas de cristais líquidos [36].

1.6 Apresentação Geral do Trabalho

Neste trabalho desenvolve-se o estudo não linear da adição de nanopartículas de ouro no cristal líquido 8CB, realizado nas proximidades da transição de fase nemática-esméctica-A e distante da transição.

No capítulo 1, realizamos uma descrição sobre os principais cristais líquidos. Fazendo um breve sobre as principais fases. Também uma breve explanação sobre as nanopartículas de ouro mostrando sua grande aplicabilidade. No capítulo 2, trata-se de uma discussão da óptica não linear, juntamente com a técnica de varredura-Z e seus componentes.

No capítulo 3, será apresentado as amostras que foram utilizadas no trabalho, assim

como procedimento experimental usado para preparação das amostras. Mostrando o espectro de absorção do 8CB, como também a microscopia de transmissão.

No capítulo 4, será mostrado os efeitos não lineares dos cristais líquidos dopados com nanobastões nas proximidades da transição nemática-esméctica-A e distante da transição. usando a técnica de varredura-Z resolvida no tempo.

E no capítulo 5 faremos a conclusão deste trabalho, assim como as perspectivas para a realização de novos trabalhos.

FUNDAMENTOS DA ÓPTICA NÃO LINEAR

Na física, os estudos em óptica estão associados aos fenômenos eletromagnéticos decorrentes da interação da radiação com a matéria. Durante décadas, um dos princípios básicos da óptica foi que os fenômenos de refração e propagação de luz em um meio independia da intensidade da luz incidente. Com o avanço das pesquisas neste tema, foi observado que vários materiais tendem a apresentar efeitos ópticos intrigantes, que são sensíveis à intensidade de campos elétricos ou magnéticos. Este tipo de fenômeno 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 [37].

Dentro deste contexto, cristais líquidos ocupam um lugar de destaque, uma vez que é possível observar vários fenômenos não lineares com feixes de baixa intensidade. Por esta razão, há uma grande variedade de trabalho voltados à caracterização das propriedades ópticas não lineares destes materiais, especialmente dedicados a introduzir métodos de ajustar o valor da resposta não linear destes sistemas. Isto porque há uma série de aplicações para estes sistemas. Um exemplo disso é que foi mostrada a viabilidade da fabricação de fibras ópticas apresentando cavidades preenchidas com materiais líquido-cristalinos, visando a redução de perdas na transmissão de sinais [37]. Neste capítulo, faremos uma breve revisão sobre os principais mecanismos ligados à geração dos efeitos não lineares em um meio dielétrico isotrópico, que pode ser estendida aos cristais líquido, levando em consideração, a existência da birrefringência destes materiais.

2.1 Óptica Não Linear

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.

Em 1875, o físico John Kerr realizou estudos no dissulfeto de carbono (CS_2) e

verificou algumas mudanças no índice de refração quando um campo elétrico intenso sobre a amostra [38]. Essa foi uma das primeiras evidências de um fenômeno de óptica não linear na época. Porém, os estudos não avançaram e ficaram 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 construção 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 início de 1961, foi realizado um 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 [39]. 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.

2.1.1 Aspecto da óptica não linear

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 [40]. Devido à alta incidência de campos eletromagnéticos, há a oscilação forçada dos elétrons que gera uma perturbação na polarização do material, que depende da intensidade do campo elétrico. 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 aplicado [41]. Neste caso, a relação entre a Polarização $\vec{P}$, e o campo elétrico, $\vec{E}$, é dado por

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi(E) \vec{E}(t), \quad (2.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo e $\chi(E)$ é a susceptibilidade elétrica, que representa as propriedades ópticas do meio, possuindo dependência do campo elétrico aplicado. Geralmente pode-se expandir $\chi(E)$, numa série de potências de $\vec{E}(t)$, daí obtendo:

$$\chi(E(t)) = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} E(t) + \chi^{(3)} E^2(t) + \dots \quad (2.2)$$

Quando há incidência de um feixe de luz num determinado material não linear, o seu campo elétrico, interage com a distribuição eletrônica do material, produzindo outros campos com amplitudes e frequências em fases distintas. Contudo a polarização induzida vai originar um campo elétrico interno que se superpõe ao campo externo aplicado, modificando consequentemente a polarização. Esta inter-relação é quem origina a polarização não linear e que pode ser escrita como a soma de uma contribuição linear com os outros termos de ordem superiores que são não lineares [40].

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi(E) \vec{E}(t) \quad (2.3)$$

torna-se

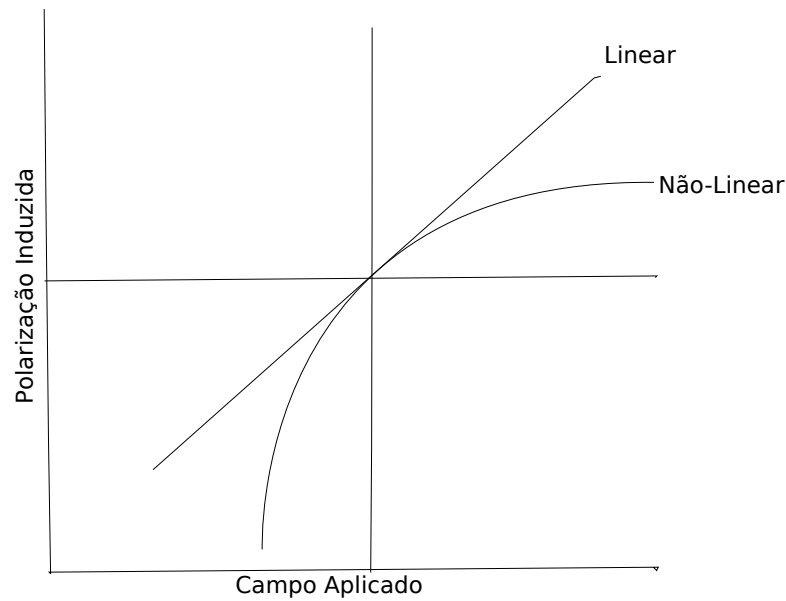
$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) + \vec{P}_N \quad (2.4)$$

o termo, $\epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t)$, corresponde à parte linear da polarização, enquanto que o termo $\vec{P}_{NL}$ corresponde à parte não linear que é dado por:

$$\vec{P}_{NL} = \epsilon_0 \left(\chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \right) \quad (2.5)$$

Em seguida observa-se na figura 2.1 que ilustra, qualitativamente as polarizações resultante como função do campo e como se comporta a polarização para meios lineares e não lineares.

Figura 2.1: Gráfico da polarização induzida em função do campo aplicado, ilustrando o comportamento em meios lineares e não lineares.



Fonte: Autor, 2016.

Na figura 2.1 é mostrada uma ilustração qualitativa das polarizações resultantes como função do campo em meios lineares e não lineares.

Nas expressões acima os termos $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, sendo representados por tensores primeira e segunda ordem, respectivamente. Neste trabalho vamos apenas discutir os efeitos ligados ao termo $\chi^{(3)}$. A principal razão é que os cristais líquidos apresentam simetria de inversão ou centrossimetria, uma vez que $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são equivalentes. Com isso, os termos pares na expansão da susceptibilidade são nulos, de forma que o primeiro termo não linear que sobrevive é o de $\chi^{(3)}$ [42].

2.1.2 Efeitos não lineares de terceira ordem

Nos últimos anos a não linearidade de terceira ordem têm sido estudada experimentalmente numa grande variedade de materiais. A otimização da concepção destes materiais para uma dada aplicação depende em grande parte da compreensão dos mecanismos físicos responsáveis pela resposta não linear [43]. Para um meio centrossimétrico, a principal contribuição não linear está associada a susceptibilidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, e sua observação depende diretamente da intensidade do campo elétrico aplicado. $\chi^{(3)}$ é composta uma parte real e outra imaginária, que estão associadas ao processo de refração não linear e absorção não linear [44].

As partes 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 [45]. Em particular o índice de refração e o coeficiente de absorção não lineares são os dois principais parâmetros que determinam quase toda a maioria dos fenômenos [46]. Se considerarmos uma onda plana com frequência angular ω , do tipo $\cos(\omega t - kz)$, podemos escrever a contribuição não linear da polarização como:

$$P_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (2.6)$$

ou ainda

$$P_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \left(\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right) \quad (2.7)$$

No segundo termo do lado direito da equação 2.7, observa-se o termo relacionado com a geração do terceiro harmônico, com frequência angular de 3ω . Já no primeiro termo, temos um modo com a mesma frequência angular da onda incidente. A susceptibilidade teve um pequeno aumento $\Delta\chi$ na frequência ω . Aceitando que o termo kz não teve qualquer mudança, vamos ter:

$$\Delta\chi = \frac{3\chi^{(3)} I}{2n_0 c \epsilon_0} \quad (2.8)$$

onde, $I = \frac{n_0 c \epsilon_0 |E(\omega)|^2}{2}$, e n_0 é o índice de refração. Uma vez que houve um pequeno aumento na susceptibilidade, então o índice de refração também teve um acréscimo Δn . Como $n^2 = 1 + \chi$ temos portanto que:

$$\Delta n = \frac{\partial n}{\partial \chi} \Delta\chi = \frac{\Delta\chi}{2n} \quad (2.9)$$

Substituindo a equação 2.8 em 2.9, vamos obter o índice de refração dependente da intensidade, então:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.10)$$

com $n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4\epsilon_0 n_0^2 c}$ definido como o índice de refração não linear, também conhecido como efeito Kerr óptico.

2.1.3 Refração não linear e Efeito de auto-focalização

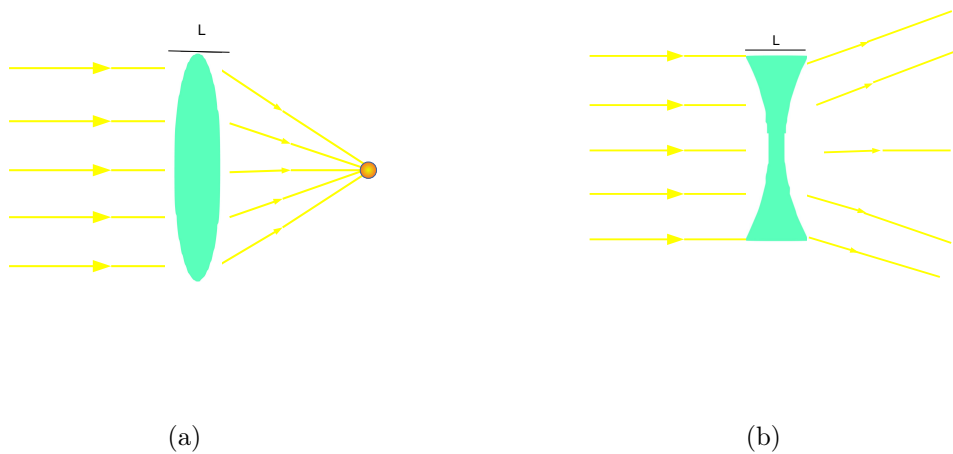
A mudança na parte real no índice de refração é chamado de índice de refração não linear, às vezes também chamado de efeito Kerr óptico, por analogia com o efeito eletro-óptico tradicional de Kerr. A dependência do índice de refração com a intensidade do feixe incidente pode ocasionar uma série de efeitos 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 [45]:

$$\Delta\varphi(r, z) = k \int_0^L \Delta n(r, z) dz, \quad (2.11)$$

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

Os processos de auto-focalização ou auto-desfocalização estão relacionados com o parte real da susceptibilidade, dada pelo índice de refração não linear n_2 . Neste caso, 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 ($n_2 < 0$) [47]. A figura 2.2 mostra uma representação do fenômeno de auto-focalização.

Figura 2.2: Ilustração que o meio não linear ($n_2 > 0$) de espessura L , se comporta como uma lente convergente; (b) meio ($n_2 < 0$) se assemelha a uma lente divergente



Fonte: Autor, 2016.

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

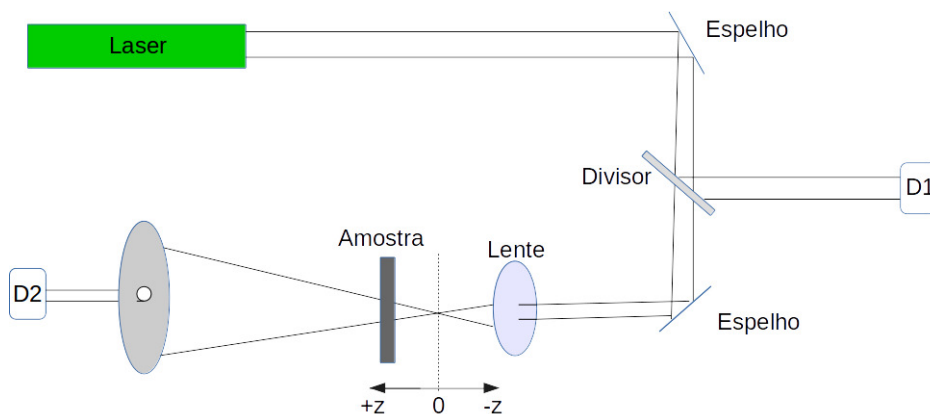
de temperatura gerado pela propagação de um feixe com perfil Gaussiano em um meio absorvedor. Este fenômeno é conhecido como efeito de lente térmica. Na figura 2.2, observamos o feixe de luz incidir em um meio com índice refração positivo (a) e negativo (b). Comportando-se, como uma lente convergente e divergente respectivamente.

2.2 Técnica de Varredura-Z

Desde a verificação dos fenômenos ópticos não lineares, diversos aparatos experimentais foram desenvolvidos para medir as partes real e imaginária de $\chi^{(3)}$. Contudo, a grande maioria das medidas realizadas envolviam a utilização de aparatos experimentais complexos, que restringiam a variedade de amostras que podia ser investigada. Porém, este cenário mudou no início da década de 90, com o desenvolvimento de um aparato experimental simples que explorava o fenômeno de auto-focalização de um feixe de perfil de intensidade Gaussiano, quando a amostra iluminada era deslocada em torno do foco de uma lente convergente [48]. Esta procedimento ficou conhecido como técnica de varredura Z e se caracteriza por ser um método sensível para determinar o índice de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear de amostras sólidas e líquidas. Em linhas gerais, a técnica consiste em medir a transmitância de uma amostra não linear através de uma fenda de abertura finita, localizada no campo distante ($z \rightarrow \infty$), como função da posição z da amostra, medida em relação ao foco de uma lente convergente ($z = 0$). Ao deslocar a amostra em torno do foco da lente, ocorrerão variações na intensidade do feixe transmitido com a posição da amostra, decorrentes das distorções de fase induzida pelo fenômeno de auto-focalização.

Na figura 2.3, é mostrado um esquema ilustrativo da técnica de varredura Z. Que possui um laser, dois espelhos, um divisor de feixe, uma lente, uma íris e dois detectores D1 e D2. O detector de campo distante D2 mede as variações na intensidade do feixe resultando em efeitos lineares e não lineares que acontece na amostra, tal como as flutuações do feixe. Estas flutuações podem ser eliminadas fazendo a razão entre o sinal medido no detector D2 e as medições no detector D1.

Figura 2.3: Esquema simples da técnica de varredura Z.



Fonte: Autor, 2016.

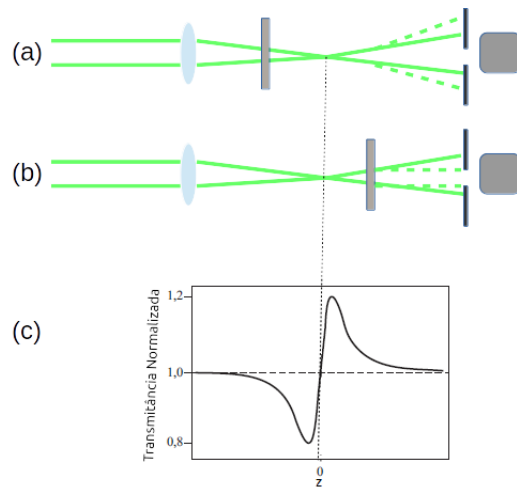
Essas distorções do feixe permitem a medição do índice de refração não linear ou da absorção não linear de uma amostra, controlando a abertura de uma fenda situada no campo distante. Se o interesse é medir o índice de refração não linear, a medida de transmitância é realizada usando uma fenda fechada, com abertura de cerca de 10% ($S = 0,1$). Caso o interesse seja a medida da absorção não linear, utiliza-se a configuração de lente aberta ($S = 1,0$).

De maneira mais formal, a técnica de varredura Z pode ser descrita da seguinte forma. Considere um feixe com perfil de intensidade Gaussiano que se propaga ao longo do eixo z . Este feixe é focalizado por uma lente convergente, cuja posição do foco é $z = 0$. Se o comprimento de onda do feixe é λ , então o comprimento Rayleigh do feixe é $z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$, onde w_0 é a cintura mínima do feixe, que ocorre em $z = 0$. A cintura do feixe depende do foco f da lente, do diâmetro inicial e do comprimento de onda do feixe incidente. Considere agora que uma amostra de espessura L é colocada na na posição z . Se o $|z| \gg z_c$, a intensidade do feixe incidente sobre amostra é baixa, de forma que a resposta óptica observada é puramente linear. À medida que a amostra é deslocada em direção à posição do foco da lente, a intensidade do feixe cresce significativamente e uma resposta óptica não linear começa a ser observada. Neste caso, a frente de onda sofre uma distorção de fase em decorrência dos fenômenos não lineares, de forma que a intensidade do feixe será uma função da posição da amostra. Assim, a transmitância normalizada medida através de uma abertura S , localizada no campo distante, irá variar com a posição da amostra, segundo a equação

$$T_N(z) = \frac{I(z)}{I(|z| \rightarrow \infty)}, \quad (2.12)$$

onde $I(z)$ é a intensidade do feixe transmitido pela amostra situado na posição z .

Figura 2.4: Representação do sinal medido durante a varredura Z para um meio com índice de refração não linear positivo. Em (a) observamos que a intensidade possui um valor mínimo, representado por um vale. Em (b), a intensidade possui um valor máximo, representado por um pico. Em (c) obtemos a curva da transmitância normalizada em função de z .



Fonte: Autor, 2016.

Se a abertura S for pequena, chamado de condição fenda fechada ($S \sim 0, 1$), a transmitância medida será sensível ao fenômeno de auto-focalização induzido pelo índice de refração não linear, n_2 . Para entender melhor, vamos considerar uma amostra com $n_2 > 0$. Neste caso, a amostra tende a se comportar como uma lente convergente, diminuindo a transmitância medida através da abertura S quando a amostra se encontra na posição $z < 0$. Quando a amostra passa pelo foco ($z > 0$), o sinal da transmitância medido então cresce. Como resultado, obtém-se um perfil de transmitância do tipo vale-pico que corresponde a uma assinatura de um material com índice de refração não linear positivo, como mostra a figura 2.4. No caso de uma amostra com $n_2 < 0$, a curva de varredura Z apresentará um perfil do tipo pico-vale. É importante ressaltar que esta descrição da curva de varredura Z ocorre apenas em um meio em que a resposta não linear é puramente refrativa, onde o termo de absorção não linear é nulo ou desprezível.

A obtenção do índice de refração não linear é feita usando um modelo que se ajusta a curva de varredura Z , caso a variação percentual na transmitância não seja superior a 20%. Para um feixe com perfil de intensidade Gaussiano, a transmitância normalizada pode ser escrita como

$$T_N(x) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (2.13)$$

onde $x = \frac{z}{z_0}$ e $\Delta\Phi_0$ variação da fase do feixe Gaussiano. $\Delta\Phi_0$ é diretamente proporcional ao índice de refração não linear, sendo dada por,

$$\Delta\Phi_0 = -\frac{2\pi n_2 L_{eff} I_0}{\lambda}. \quad (2.14)$$

Aqui I_0 é a intensidade do feixe incidente medida antes da lente convergente e L_{eff} é espessura efetiva da amostra, dado por:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{\alpha L}}{\alpha}, \quad (2.15)$$

onde L é a espessura da amostra e α é o seu coeficiente de absorção linear. O uso do modelo de Sheik-Bahae permite determinar de forma simples o índice de refração não linear de um meio, a partir das medidas de varredura Z .

Note que a partir da equação 2.13, as posições da amostra que correspondem ao pico e ao vale podem ser determinadas minimizando $T_N(x)$. Com isso, podemos calcular que a separação entre o pico e o vale é $|\Delta z_{pv}| \approx 1,717 z_c$.

2.2.1 Absorção não linear

Durante as medidas de varredura Z , algumas amostras tendem a apresentar uma assimetria expressiva entre as amplitudes do pico e do vale na curva de varredura Z . Esta assimetria é um indício da existência de uma contribuição significativa da parte imaginária de χ^3 . Em outras palavras, uma assimetria expressiva entre as amplitudes do pico e do vale na curva de varredura Z é fruto do fenômeno de absorção não linear. O fenômeno de absorção não linear pode ser resultado de dois processos: (a) absorção de múltiplos fótons ou (b) saturação da absorção linear da amostra.

Quando a absorção não linear corresponde ao processo de absorção de múltiplos fótons, temos que o coeficiente de absorção não linear β é positivo ($\beta > 0$). Neste caso, as curvas obtidas a partir de medidas de varredura Z com fenda fechada apresentarão uma assimetria onde o vale será muito maior que o pico. Neste caso, o fenômeno está associado com a ocupação de um estado excitado por elétrons, cuja diferença de energia para o estado fundamental é maior que hc/λ , sendo necessário que mais de um fóton seja absorvido para a transição eletrônica entre níveis de energia ocorra.

No caso em que a absorção não linear é decorrente da saturação da absorção linear, temos que o meio material apresenta um coeficiente de absorção não linear β é negativo. Nesta situação, as curvas obtidas a partir de medidas de varredura Z com fenda fechada apresentarão uma assimetria onde a amplitude do pico vale será muito maior do que a observada para o vale. Neste caso, há uma redução na absorção da amostra à medida que a 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.

Diferentemente do que acontece com a refração não linear, a absorção não linear tem origem apenas em processos que envolvem transições entre níveis eletrônicos e não podem ser associados a fenômenos de origem térmica. Uma vez que as medidas de varredura Z com fenda fechada são sensíveis às contribuições refrativa e absorptivas não lineares, é necessário mudar a configuração de detecção. Neste caso, usa-se a configuração de fenda aberta, $S = 1$, medindo a transmitância em função da posição da amostra, com o fenômeno de absorção não linear se tornando mais evidente na posição $z = 0$. Nesta configuração, a técnica de varredura Z torna-se insensível à refração não linear. Se $\beta > 0$, a curva de transmitância normalizada apresentará um vale em $z = 0$, típico do processo de absorção de múltiplos fótons. Por outro lado, a curva de transmitância normalizada apresentará um pico em $z = 0$, característico do processo de saturação da absorção não linear.

De maneira análoga à refração não linear, é possível estimar o coeficiente de absorção não linear a partir do ajuste da curva de transmitância normalizada medida usando o modelo de Sheik-Bahae [48]. Para um feixe Gaussiano, a transmitância normalizada, $T_N(z)$ para uma amostra situada na posição z pode ser expressa por:

$$T(z) \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2\sqrt{2}[1 + (z/z_c)^2]}. \quad (2.16)$$

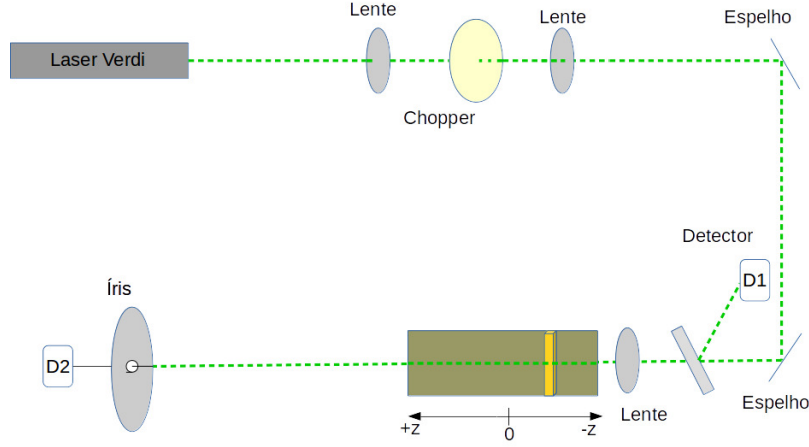
Mais uma vez, β é coeficiente de absorção não linear, I_0 é a intensidade incidente, e $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha l_0})/\alpha$, com α sendo o coeficiente de absorção linear. É importante ressaltar que a equação 2.16 é válida apenas para $|\beta| I_0 L_{eff} < 1$.

2.2.2 Varredura-Z resolvida no tempo

Com o passar dos anos, várias modificações foram realizadas na técnica de varredura-Z, com o intuito de melhorar sua sensibilidade ou permitir que distorções de fase ligados a outros fenômenos pudessem ser investigados. Um exemplo disso é a extensão de varredura-

Z usando dois comprimentos de onda para determinar o coeficiente de absorção e o índice de refração não linear do sistema [49]. Um outro exemplo relevante é o modelo proposto por Oliveira e colaboradores [50], onde é proposto o uso de um feixe modulado mecanicamente, de forma que a medida de transmitância passa a ser resolvida no tempo. Uma representação do aparato experimental da técnica de varredura Z com resolução temporal esta ilustrada na figura 2.5.

Figura 2.5: Representação de uma varredura-Z no tempo



Fonte: Autor, 2016.

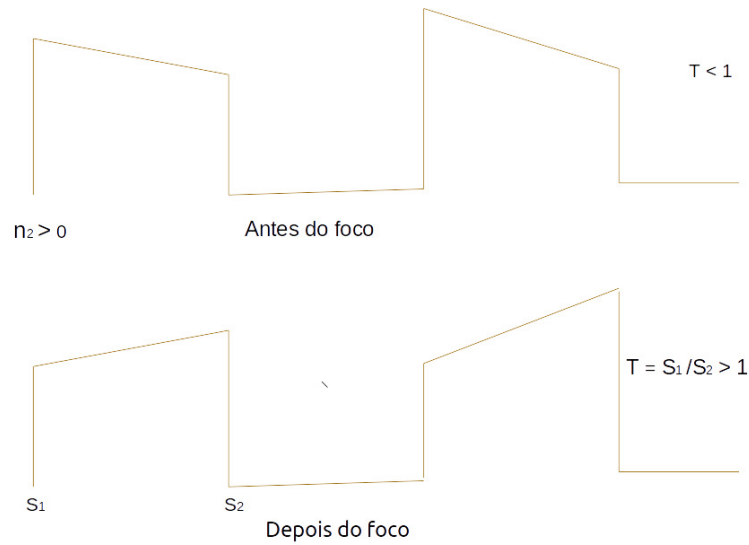
Na representação, o aparato é composto de um laser, três lentes, um modulador mecânico denominado chopper, dois espelhos, uma íris, e dois detectores D1 e D2. Nesta técnica, o modulador mecânico é usado para produzir pulsos de onda quadrada a partir de um feixe laser com perfil de intensidade Gaussiano. Neste caso, quando a amostra está numa posição próxima do foco da lente ($z = 0$), a onda quadrada é então deformada por conta do surgimento de efeitos ópticos lineares e não lineares, que distorcem a frente de onda, gerando assim um transiente na intensidade de cada pulso medido por um detector situado no campo distante. Vamos considerar um pulso de largura temporal τ_p e que incide sobre a amostra no instante $t = 0$. Imediatamente após a incidência do pulso, há emergência dos efeitos ópticos lineares, assim como efeitos ópticos não lineares cujos tempos de manifestação são muito inferiores a τ_p . O transiente na intensidade tende a ocorrer pela variação do caminho óptico experimentado pela frente de onda, em decorrência da manifestação de um efeito linear ou não linear cujo o tempo de saturação é da mesma ordem de τ_p . Assim a transmitância na posição z será então a razão entre as intensidades medidas nos tempos $t = 0$ e τ_p , sendo dada por

$$T_N(z) = \frac{I(z, t = \tau_p)}{I(z, t = 0)}. \quad (2.17)$$

Se a amostra se comporta como uma lente convergente, então nas posições pré-focal ($z < 0$) e pós-focal ($z > 0$) teremos $T_N(z) \leq 1$ e $T_N(z) \geq 1$, respectivamente. Neste caso, a dependência espacial de $T_N(z)$ é idêntica ao observado na medida de varredura Z tradicional ($S = 0, 1$), para uma amostra com $n_2 > 0$. No entanto, o comportamento

de lente convergente apresentado pela amostra pode estar associado a outros efeitos, tais como o efeito de lente térmica que discutiremos mais adiante. Na configuração de fenda aberta ($S = 1, 0$), a curva de varredura Z resolvida no tempo será idêntica àquela obtida na medida de varredura Z tradicional, caso o coeficiente de absorção não linear seja não nulo.

Figura 2.6: Transiente na intensidade para uma amostra situada nas regiões pré-focal e pós-focal da lente usada no aparato de varredura Z. Aqui a amostra se comporta como uma lente convergente de matéria, equivalente a $n_2 > 0$.



Fonte: Autor, 2016.

Na representação de uma varredura Z ilustrada de um osciloscópio figura 2.6 S_2 é a medida realizada num tempo próximo ao bloqueio do feixe pelo chopper. E S_1 é a medida imediatamente a pós a abertura do chopper.

2.3 Reorientação do Vetor Diretor - Torque Óptico

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 irá dar 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 [37]. O torque óptico que provoca a reorientação do vetor diretor pode ser escrito como:

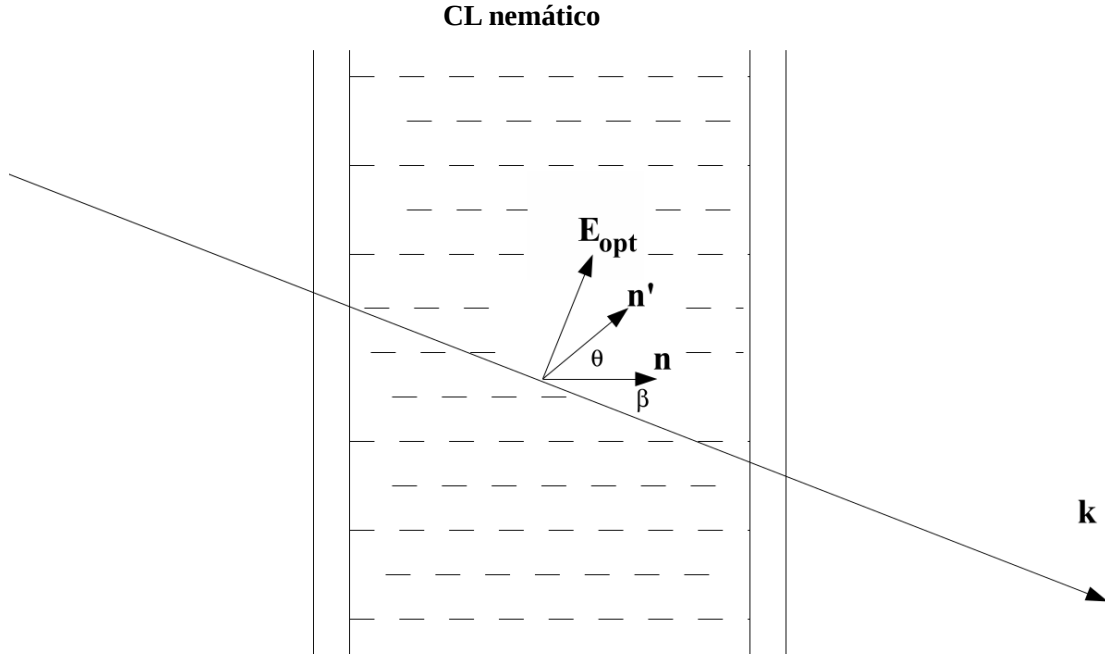
$$\Gamma_{opt} = \vec{P} \times \vec{E} = \frac{\Delta\epsilon}{4\pi} \langle (\hat{n} \cdot \vec{E})(\hat{n} \times \vec{E}) \rangle \quad (2.18)$$

Observe que o módulo do torque exercido pela luz sobre as moléculas de cristal líquido será máximo quando o $\hat{n}$ estiver orientado a 45° em relação ao campo elétrico da luz

incidente. Considere o caso mais simples onde um laser polarizado linearmente incide em um cristal líquido nemático com alinhamento homeotrópico, como mostra a figura 2.7. Se a direção relativa entre o vetor diretor e a direção de propagação do feixe é θ , o campo óptico irá distorcer a ordem nemática, reorientando o diretor de um ângulo β . Com isso, temos que a variação no índice de refração extraordinário será:

$$\Delta n = n_e(\beta + \theta) - n_e(\beta) \quad (2.19)$$

Figura 2.7: Interação de um laser polarizado linearmente (raio extraordinário) com um filme de cristal líquido nemático alinhado homeotrópicamente. $\hat{n}$ e $\hat{n}'$ representam o alinhamento molecular médio antes e depois da aplicação do feixe óptico.



Fonte:[51].

onde n_e é o índice de refração extraordinário dado por:

$$n_e(\beta + \theta) = \frac{n_{||}n_{\perp}}{[n_{||}^2 \cos^2(\beta + \theta) + n_{\perp}^2 \sin^2(\beta + \theta)]^{1/2}} \quad (2.20)$$

A teoria elástica para a fase nemática prediz que a variação do índice de refração Δn é proporcional ao quadrado do módulo do campo elétrico óptico no limite em que $\theta \rightarrow 0$ [19], com

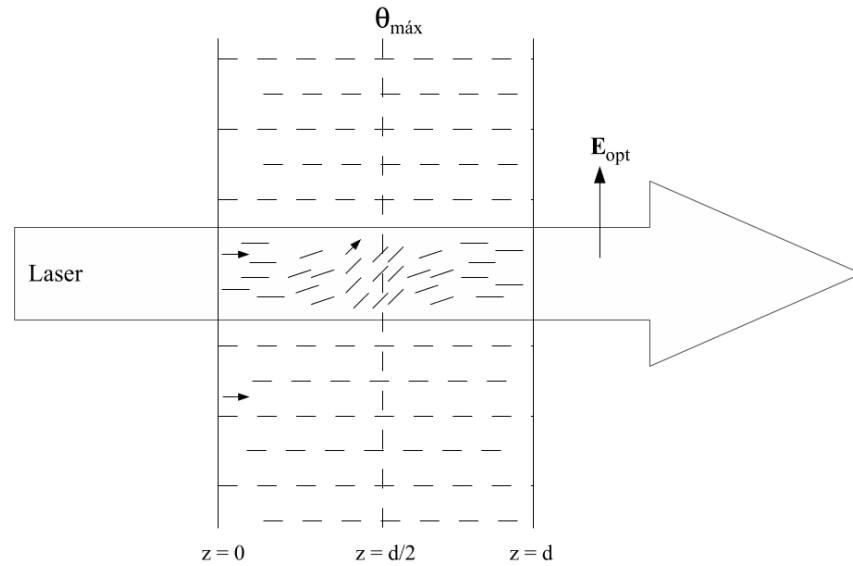
$$\Delta n = n_2(z) \langle E_{opt}^2 \rangle, \quad (2.21)$$

onde

$$n_2(z) = \left[\frac{\Delta \epsilon_a^2 \sin(2\beta)}{4Kc} \right] (dz - z^2). \quad (2.22)$$

Aqui, z define a posição no interior da amostra, espessura d ($d \leq z \leq 0$). c é a velocidade da luz no vácuo e K é 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 $d = 100\mu m$, $\Delta \epsilon \sim 0,6$, $K = 10^{-6} dyn$, $\beta = 45^\circ$, temos $\langle n_2 \rangle = 5 \times 10^{-3} cm^2/W$.

Figura 2.8: Reorientação do vetor diretor induzida por laser linearmente polarizado ao longo de um filme de cristal líquido nemático com alinhamento homeotrópico.



Fonte:[51].

Para β existe um campo óptico limite no qual a reorientação é muito pequena. Por esta razão, é possível estudar propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos sob incidência normal em condições de contorno homeotrópicas, mas apenas usando feixe intensos que superem o limiar de Freedericksz, como representado na figura 2.8. É importante salientar que se um campo elétrico externo for aplicado sobre a amostra ao longo da

direção z , este campo deve suprimir a reorientação do diretor, reduzindo assim a resposta óptica não linear do material.

2.4 Efeitos Térmicos Sobre a Birrefringência Nemática

O efeito da temperatura é particularmente importante para aplicações baseadas em cristais líquidos, uma vez que as propriedades físicas destes sistemas são sensíveis à variação da temperatura, especialmente nas proximidades de uma transição de fase. No que diz respeito à resposta óptica, cristais líquidos apresentam uma não linearidade óptica de origem térmica que é especialmente para algumas aplicações, tais como fibras ópticas [52, 53].

Um dos efeitos térmicos mais evidentes que ocorrem num cristal líquido está associada à dependência dos índices de refração com a temperatura da amostra. De fato, é bem conhecido que a existência perfil espacial para a variação de temperatura da amostra distorce a frente de onda eletromagnética. Um exemplo bem comum disso é a distorção de imagens imediatamente acima de superfícies aquecidas, que ocorre por conta do processo de convecção do ar. Neste caso, é importante conhecer o coeficiente termo-óptico do sistema $\frac{dn}{dT}$, definido a partir da equação:

$$\delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T, \quad (2.23)$$

onde ΔT é perfil de temperatura da amostra, que reflete a geração ou distribuição de calor não uniforme sobre amostra. Por exemplo, se um laser com perfil de intensidade Gaussiana é incidido sobre uma amostra isotrópica pouco absorvedora, haverá uma distribuição espacial de temperatura ligada à conversão de luz em calor.

A equação 2.23 é válida apenas para um líquido isotrópico, uma vez que cristais líquidos são birrefringentes. Neste caso, é necessário determinar os coeficientes termo-ópticos relacionados aos índices de refração do cristal líquido. Para tanto, vamos considerar a birrefringência Δn de uma amostra líquido-cristalina, definida como a diferença entre os índices refração extraordinário, n_e , e ordinário, n_o : $\Delta n = n_e - n_o$. Por outro lado, a média do índices de refração $\langle n \rangle$ é definida como [54]:

$$\langle n \rangle = \frac{n_e + 2n_o}{3}. \quad (2.24)$$

Com essas definições n_e e n_o podem ser escrito como:

$$n_e = \langle n \rangle + \frac{2}{3} \Delta n \quad (2.25)$$

$$n_o = \langle n \rangle - \frac{1}{3} \Delta n. \quad (2.26)$$

Para descrever a birrefringência em função da temperatura, é útil usar aproximação de Haller, que descreve a dependência térmica da birrefringência nas proximidades da transição nemática-isotrópica como [55]:

$$\Delta n(T) = (\Delta n)_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (2.27)$$

Na equação (2.23), $(\Delta n)_0$ é a birrefringência do cristal líquido no estado cristalino ($T = 0K$), o expoente β é uma constante do material e T_c é a temperatura de transição nemática-isotrópica. Por outro lado, o índice de refração médio decresce linearmente com o aumento da temperatura como [56]:

$$\langle n \rangle = A - BT, \quad (2.28)$$

onde A e B são contantes, com $B \approx 10^{-4}$.

Sabendo as dependências de $\langle n \rangle$ e $\Delta n(T)$ com a temperatura, podemos escrever a taxa com a qual os índices de refração ordinário e extraordinário variam com a temperatura da amostra:

$$\frac{dn_e}{dT} = -B - \frac{2\beta\Delta n_0}{3T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta-1}, \quad (2.29)$$

$$\frac{dn_0}{dT} = -B + \frac{\beta\Delta n_0}{3T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta-1}. \quad (2.30)$$

Com estas expressões, vemos que os coeficientes termo-ópticos do cristal líquido nemático $\frac{dn_e}{dT}$ e $\frac{dn_0}{dT}$ divergem se $\beta < 1$ ou tende a zero se $\beta > 1$. Além disso, note que $\frac{dn_e}{dT}$ e $\frac{dn_0}{dT}$ apresentam tendência opostas, uma vez que possuem sinais opostos ($\beta \approx 0$). A forma funcional das equações 2.29 e 2.30 é válida nas proximidades da transição nemática - isotrópica, mas dá uma visão do que ocorre com estes coeficientes mesmo outras transições. A seguir vamos mostrar a importância do coeficiente termo-óptico nas medidas de varredura Z.

2.4.1 Modelo de lente térmica

A espectrometria de lente térmica foi relatada pela primeira vez em 1964 por Gordan e colaboradores, ao observar a mudança no diâmetro de um feixe laser ao se propagar através de uma amostra excitada por ele [57]. Desde então, vários trabalhos têm sido dedicados à compreensão e caracterização do fenômeno de lente térmica em diferentes materiais.

Em linhas gerais, o efeito de lente térmica é induzido quando um feixe de laser passa através de um material e a energia absorvida é convertida em calor. A consequente alteração no comprimento do caminho óptico induzido por um aumento na temperatura irá produzir um elemento óptico como de uma lente. Por esta razão, o fenômeno é chamado de efeito de lente térmica. A propagação do próprio feixe ao longo da amostra é então afetada, resultando em uma convergência ou divergência do centro do feixe. Ao medir a intensidade dessa variação no centro do feixe, as propriedades termo-óptica da amostra podem ser determinadas. A formação da lente térmica acontece em um intervalo de tempo da ordem de dezenas de milissegundos, até que equilíbrio térmico seja atingido [58].

Para uma melhor compreensão, vamos considerar um feixe laser com perfil de intensidade Gaussiano, incidindo sobre uma amostra após passar por uma lente convergente.

O foco da lente define a posição $z = 0$, com a propagação do feixe ocorrendo ao longo do eixo z . Se o meio de propagação é um pouco absorvedor, o feixe age como uma fonte de calor, por conta da conversão da radiação em calor. O calor irá fundir-se radialmente, gerando um gradiente radial de temperatura, $\Delta T(r, t)$. Para que a propagação do calor se realize somente de forma radial, é preciso que a espessura L da amostra seja maior que a cintura do feixe gaussiano w_0 exatamente no foco da lente convergente, em $z = 0$. Se um pulso quadrado de intervalo τ_p é incidido sobre a amostra, observa-se que um aumento gradual na temperatura com tempo, até que o sistema atinja o estado estacionário em $t \gg \tau_c$ [59], onde τ_c é o tempo necessário para a formação da lente térmica dado por:

$$\tau_c = \frac{w^2}{4D} \quad (2.31)$$

Aqui D é a difusividade térmica, e $w = w_0 \sqrt{1 + (\frac{z}{z_c})^2}$, que representa a cintura do feixe gaussiano para a amostra na posição z . w_0 é o cintura mínima do feixe e z_c é o parâmetro confocal do feixe. Com um aumento na variação $\Delta T(r, t)$, quando a amostra é aquecida, ocorrerá um gradiente transversal no índice de refração n . A variação do índice de refração, $\Delta n = (r, t)$ que é definido pela equação:

$$\Delta n(\vec{r}, \tau) = \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r}, \tau) \quad (2.32)$$

No modelo de lente térmica, a variação na intensidade do feixe quando a amostra é deslocada em torno do foco da lente convergente é dada por [60]:

$$\frac{I(z, t \rightarrow \infty)}{I(z, t = 0)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2} \right) \right]^2 \quad (2.33)$$

onde $\gamma = z/z_c$, com z_c a distância confocal do feixe. O parâmetro θ na equação é a diferença de fase no feixe gaussiano que é induzido pela lente térmica no intervalo em $r = 0$ e $r = \sqrt{2}w_e$, assim:

$$\theta = \frac{P_{abs}}{\kappa \lambda} \frac{dn}{dT} \quad (2.34)$$

com λ definido como comprimento de onda, κ é a condutividade térmica e $\frac{dn}{dT}$ é o coeficiente termo-óptico. P_{abs} é a potência de excitação absorvida pela amostra que é escrita como:

$$P_{abs} = P_i [1 - \exp(-\alpha L)] \quad (2.35)$$

com P_i a potência incidente, α o coeficiente de absorção linear e L a espessura da amostra. Pela equação 2.33, vemos que a máxima variação na intensidade do feixe ocorre quando a amostra se encontra nas posições $z = \pm \sqrt{3}z_c$. Se $\theta < 0$ a amostra se comporta como uma lente de matéria convergente, com a curva da transmitância normalizada $T_N(z) = I(z, t \rightarrow \infty)/I(z, t = 0)$ apresentando um vale em $z = -\sqrt{3}z_c$ e um pico em $z = +\sqrt{3}z_c$. Desta maneira, a separação pico-vale, ΔZ_{pv} , é da ordem $2\sqrt{3}z_c$.

Neste capítulo foi realizada uma breve revisão a cerca das propriedades ópticas não lineares de um meio dielétrico. Esta revisão será útil para a compreensão dos resultados que serão apresentados no capítulo 4. No próximo capítulo, vamos falar sobre os materiais

e métodos usados no nosso estudo experimental.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Neste capítulo faremos uma explanação sobre os métodos utilizados para o desenvolvimento desta dissertação, desde a preparação das amostras até o procedimento experimental. Vamos discutir a preparação da amostra de cristal líquido dopado com as nanopartícula de ouro (*AuNPs*) no formato de bastões, descrevendo o método utilizado para obtenção de nanobastões de ouro e que quantidade foi utilizada para dopagem nos cristais líquidos, também trataremos do efeito de campo elétrico externo variando a voltagem para análise dos efeitos não lineares nas propriedades da amostra. Também vamos descrever qual tipo de cristal líquido utilizado e mostrar as temperaturas de transições da fase do mesmo e também sua estrutura química. Após a preparação da amostra é preciso que ocorra o processo de deposição em células de vidro especial, onde vamos tratar a forma e os materiais para poder realizarmos a deposição do material, que será analisado. Para esta análise usamos o método de varredura Z com resposta temporal, procedimento já descrito nos capítulos anteriores.

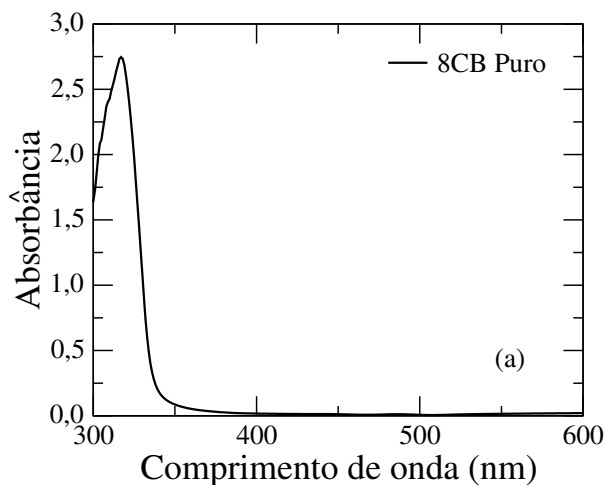
3.2 Amostras

A amostra utilizada neste trabalho foi o cristal líquido 8 CB contendo nanopartículas de ouro em formato de bastão. A seguir vamos discutir sobre esses compostos, mostrando suas características e o porque foram escolhidas para os estudos nesta dissertação.

3.2.1 Cristal Líquido 8CB

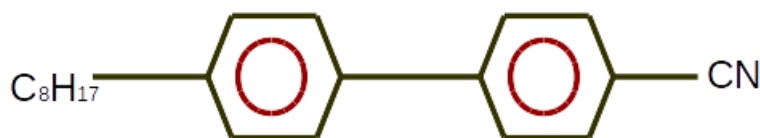
Para a realização desta dissertação foi utilizado o cristal líquido 8CB (4 – *octyl* – 4' – *cyanobiphenyl*). O 8CB possui instabilidade química considerável quando exposto a um feixe laser com potência regular, inferior a 200mW. O 8CB foi adquirido na empresa Sigma-Aldrich, sendo utilizado sem nenhuma purificação. A estrutura química deste composto é mostrada na figura 3.1, que possui massa molar de 291,43g/mol e 0,99g/cm³.

Figura 3.2: Espectro de absorção do 8CB.



Fonte:[51]

Figura 3.1: Representação da estrutura química do 8CB.



Fonte: Autor, 2016.

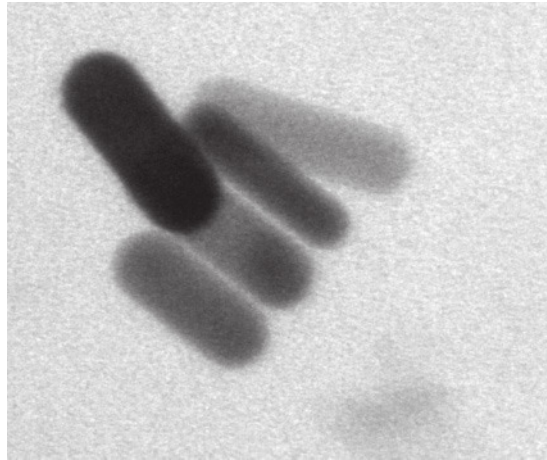
O cristal líquido 8CB apresenta a seguinte sequência de fases: isotrópica 316 K $\rightarrow$ nemática 306,6 K $\rightarrow$ esmética-A 296,1 K $\rightarrow$ sólido cristalina. As temperaturas de transição foram determinadas por meio de microscopia de luz polarizada e estão de acordo com os dados encontrados na literatura [61, 62].

Na figura 3.2, é mostrado o espectro de absorção do 8CB, medido na temperatura de 295 K. Como é possível notar, este composto possui uma banda de absorção em centrada 315 nm, sendo praticamente transparente na região entre 400 e 600 nm. Esta banda de absorção corresponde à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ 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 esta banda a região de maiores comprimentos de onda. Neste trabalho, O 8CB foi dopado com nanopartículas de ouro com o objetivo de verificar como as propriedades ópticas deste composto são afetadas pela presença de colóides com formato anisotrópico.

3.2.2 Nanopartículas de Ouro (AuNps)

A nanopartícula utilizada neste trabalho foram no formato de bastão, sendo sintetizadas em solução aquosa pelo método de semente e crescimento, que consiste na mistura de soluções contendo partículas de semente e crescimento [63]. Entre as várias metodologias, a abordagem de crescimento mediada por semente em solução aquosa é frequentemente

Figura 3.3: Microscopia eletrônica de transmissão dos nanobastões.



Fonte: [67]

usado para produzir nanobastões de ouro com diversas proporções e dimensões, assistida quase que exclusivamente por brometo de cetiltrimetilamônio (*CTAB*) como agente motoriz do crescimento [64, 65]. Estes sais de amônio parecem ter uma importância crucial para o processo de produção e crescimento dos nanobastões [66].

As nanopartículas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pelo Grupo de Catálise e Reatividade Química, coordenado pelo professor Mário Roberto Meneghetti. Foram usados nanopartículas em formato de bastão para dopar os cristais líquidos. Os nanobastões de ouro foram preparados em solução aquosa pelo método mediado por semente [66], com comprimento final de 40 nm e razão de aspecto de 2.5. Foi utilizado o surfactante CTAB como agente estabilizante. A figura 3.3 mostra a microscopia eletrônica de transmissão da amostra de 8CB dopada com nanobastões (*NB*) de ouro.

3.2.3 Processo de preparação da célula

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

- Lâminas de vidro (para nosso trabalho usamos lâminas de FTO);
- Água destilada;
- Álcool isopropílico;
- Ácido sulfúrico;
- Peróxido de hidrogênio;
- Octadeciltriclorosilano (surfactante);
- Toluol;

- Nitrogênio;
- Vidrarias auxiliares (béqueres, pipetas, placa de petri, etc.);
- Banho ultrassônico;
- Estufa de secagem.

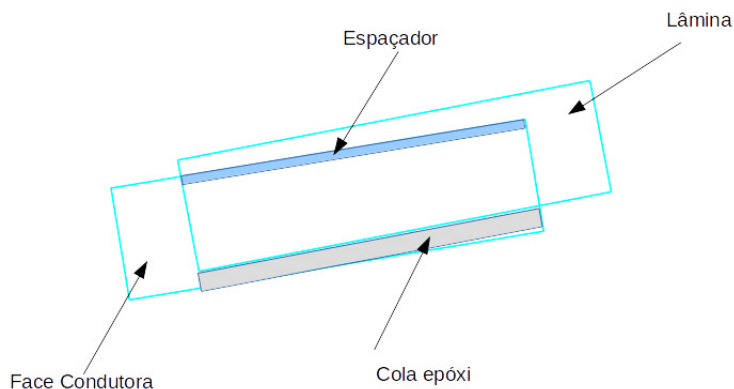
Inicialmente, foi preparada a solução de octadeciltriclorosilano em toluol, onde foi dissolvido 0,39g de octadeciltriclorosilano em 100 ml de toluol. A solução obtida foi armazenada em frasco escuro para prevenção contra eventuais processos de fotooxidação e de fotodegradação do surfactante. Em seguida,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

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

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

- Lâminas de vidro com deposição de surfactante, mostrado anteriormente;
- Mini-morsa;
- Espaçadores de Milar;
- Cola epóxi.

Figura 3.4: Ilustração de uma célula usada neste trabalho



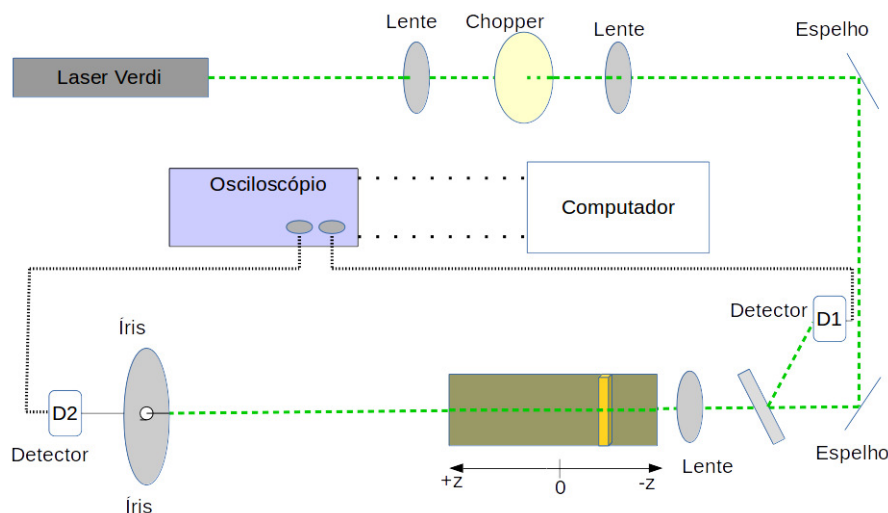
Fonte: Autor, 2016

O procedimento para a montagem da célula consistiu em cortar duas tiras finas do espaçador e colocá-las entre duas lâminas. A mini-morsa foi utilizada para estabilizar a configuração ilustrada na figura 3.4 e deixar a célula com espaçamento mais próximo possível da espessura do espaçador usado. No caso de lâminas com superfície condutora, é importante que as faces condutoras estejam voltadas uma para outra no porta amostra. Para isso foi utilizado um multímetro para verificar qual a face é condutora. Para selar o porta amostra, foi aplicado cola epóxi nas laterais. O preenchimento das células com o cristal líquido é feito via capilaridade. No caso do cristal líquido 8CB, que apresenta alta viscosidade, foi necessário aquecê-lo até que atingisse a fase isotrópica, permitindo que a célula fosse preenchida sem grandes dificuldades. Por fim, as duas aberturas restantes foram seladas com cola epóxi.

3.3 Aparato Experimental

A figura 3.5 mostra uma representação do arranjo experimental da técnica de varredura Z resolvida no tempo, montado no Laboratório de Líquidos Anisotrópicos e polímeros. A excitação da amostra foi realizada por um laser *Nd : YVO4* Verdi-V6, Coherent, com comprimento de onda de 532nm e polarizado na vertical. Foi usado um conjunto de polarizadores, *10LP – VIS – B* Newport para controlar a potência e garantir a polarização na vertical do feixe de incidência. Também foi montado um telescópio para reduzir o diâmetro do feixe, usando duas lentes com focos distintos $f_1 = 10cm$ e $f_2 = 5cm$. O feixe foi modulado no ponto focal f_1 , com auxílio de um chopper da empresa Scitec. A frequência do choper foi fixada em $7Hz$, produzindo um pulso quadrados de 70 milissegundos. Foi usada uma lente convergente de foco $f_3 = 15cm$ para focalização do feixe sobre a amostra. O foco desta lente define a posição de $z = 0$.

Figura 3.5: Representação do aparato de varredura Z resolvido no tempo



Fonte: Autor, 2016

Para realizar o deslocamento da amostra ao longo do eixo z, foi usado um translador

linear motorizado $M-ILS250PP$ com controlador $ESP301$, ambos da empresa Newport. Um divisor de feixe foi colocado antes da lente convergente com intuito de obter um sinal de referência a partir do feixe refletido. O feixe transmitido foi usado na excitação da amostra. A detecção do feixe transmitido pela amostra foi realizada usando um detector $PDA36A$ da empresa ThorLabs situado na posição $z=150$ cm. A área luminada do detector foi controlada por meio de uma íris, com abertura mínima 1 mm. Foram utilizados filtros de densidade neutra nos detectores para evitar uma possível saturação no sinal medido. Utilizamos um medidor de potência modelo 1936 – C, Newport, para o monitoramento da potência de excitação antes de cada medida. Aquisição dos dados foi realizada por um osciloscópio Tektronix, modelo $TDS2022B$.

Nestes trabalhos estudamos os efeitos não lineares longe e na vizinhança da transição de fase nemática-esméctica-A. Foi utilizado um forno $HS400$ da empresa Instec, com controlador $STC200$, com precisão de 0,1 K. A temperatura foi variada em intervalos de 0,2 K, com as medidas de varredura Z sendo realizadas 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 usada uma fonte de voltagem Tektronix, modelo 2200 – 32 – 3. A voltagem aplicada foi variada 0.5 V e 4,0 V.

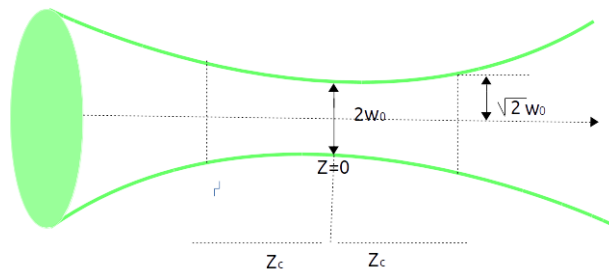
3.3.1 Medida do perfil do feixe

Para os ajustes das curvas experimentais com o uso das equações 2.16 e 2.33, é necessário determinar o parâmetro confocal, Z_c , do feixe focalizado, ser definido por [48].

$$z_c = \frac{n_0 \pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.1)$$

onde w_0 é a cintura do feixe no ponto z de máxima intensidade axial, λ é o comprimento do feixe incidente, n_0 é o índice de refração do meio, que para nossa medida seu valor é 1, pois no ar $n_0 \simeq 1$. z_c representa a distância que o feixe percorre até que sua área transversal se curve a partir da posição (w_0), que é relacionada com $w\sqrt{2}w_0$ como ilustrado na figura 3.6.

Figura 3.6: Representação da curvatura do feixe.



Fonte: Autor, 2016

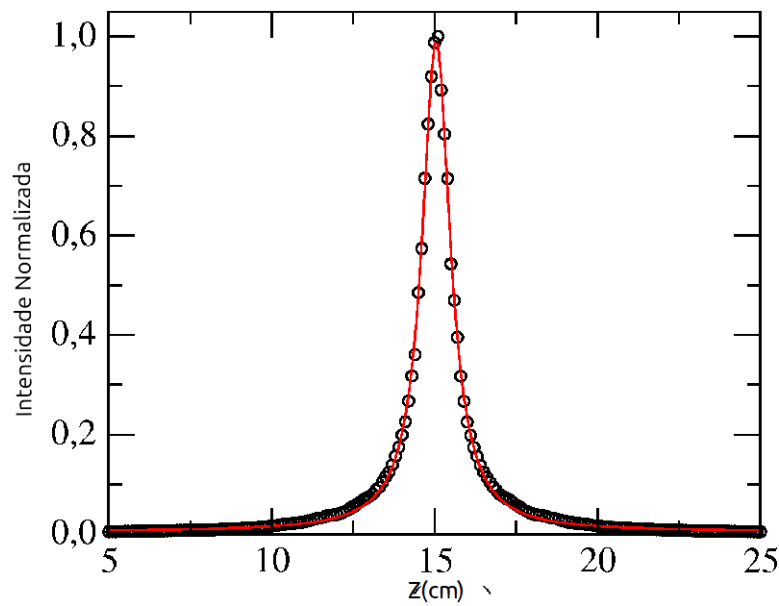
Para definição do parâmetro confocal e também da cintura do feixe foi utilizado um Pinhole com diâmetro de $25\mu m$ da empresa Newport, modelo $900PH-25$. O pinhole foi

colocado sobre o motor de passo e deslocado ao longo da direção de propagação do feixe. Variando a posição em passos de 1 mm, a potência máxima transmitida pelo Pinhole foi medida. Desta forma, foi possível montar um gráfico da intensidade transmitida pelo Pinhole como função da sua posição, como mostra a Figura 3.7. Os dados foram ajustados usando a equação:

$$\frac{I(z)}{I_0} = \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.2)$$

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

Figura 3.7: Medida da cintura do feixe



Fonte:[51]

O raio do feixe w na posição z é dado por:

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_c^2} \right). \quad (3.3)$$

O ajustes da curva de intensidade forneceu os seguintes dados:

- $z_c = 15,2$ mm
- $w_0 = 50,7 \mu\text{m}$

Neste capítulo, foram apresentados os procedimentos experimentais usados neste trabalho. No próximo capítulo, serão mostrados os principais resultados obtidos, onde uma análise detalhada dos fenômenos observados será realizada, com base nos conceitos apresentados nos capítulos anteriores.

RESULTADOS

4.1 Introdução

Neste capítulo analisaremos os resultados obtidos com cristal líquido 8CB dopado com nanopartículas de ouro. Em particular, vamos investigar como temperatura da amostra afeta as medidas de transmitância usando a técnica de varredura Z resolvida no tempo. Serão considerados os regimes de detecção com fenda fechada ($S = 0, 1$) e fenda aberta ($S = 1, 0$). Os resultados obtidos serão analisados usando a fenomenologia apresentada nos capítulos 1 e 2 desta dissertação. Os efeitos associados à aplicação de um campo externo também serão investigados.

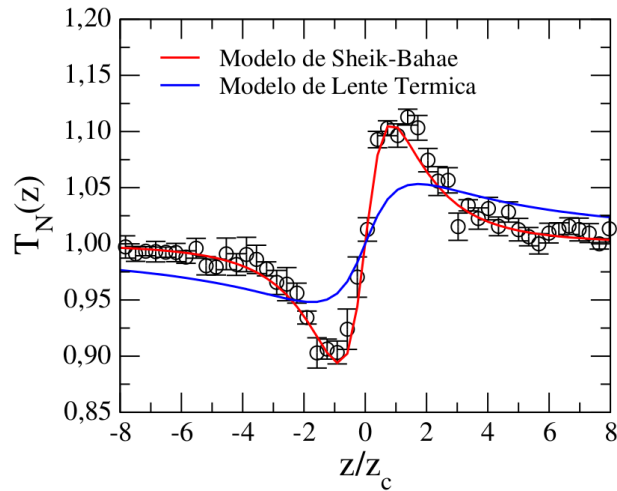
4.2 Medidas de Varredura Z - Fenda Fechada

Nesta seção vamos estudar os efeitos da temperatura sobre as propriedades ópticas não-lineares da amostra de cristal líquido dopado com nanobastões de ouro, usando a técnica de varredura Z resolvida no tempo. As medidas foram realizadas sob incidência oblíqua, com um ângulo de incidência da ordem de 5 graus. A amostra possui espessura de $100\mu\text{m}$ e a concentração de nanobastões foi de 0,02% em massa. A potência de excitação das amostras variou entre 0,8 mW e 3,0 mW.

Com o objetivo de identificar qual efeito é predominante para a resposta óptica do sistema, na figura 4.1 é mostrada a transmitância normalizada como função da posição da amostra. A medida foi realizada na temperatura $T = 309\text{ K}$, com o material na fase nemática $T_{NI} = 313,5\text{ K}$ e $T_{AN} = 303,6\text{ K}$. Como podemos notar, a amostra se comporta como uma lente convergente, uma vez que a curva de varredura Z apresenta um vale na região pré-focal ($z < 0$) e um pico na região pós-focal ($z > 0$). Na figura, são apresentados os melhores ajustes da curva de varredura usando os modelos de Sheik-Bahae [48] e de lente térmica [60], usando as equações 2.13 e 2.33. Como podemos notar, o modelo de Sheik-Bahae é o que melhor se ajusta ao dados, uma vez que a separação vale-pico é $z_{pv} = 1,78z_c$ em nossas medidas. Este resultado está em contradição com reportados por Melo e colaboradores para o regime de incidência normal [67], onde a resposta do sistema foi puramente térmica. Aqui podemos supor que o fenômeno de reorientação do diretor e dos nanobastões desempenha um papel importante na resposta não linear do sistema vale

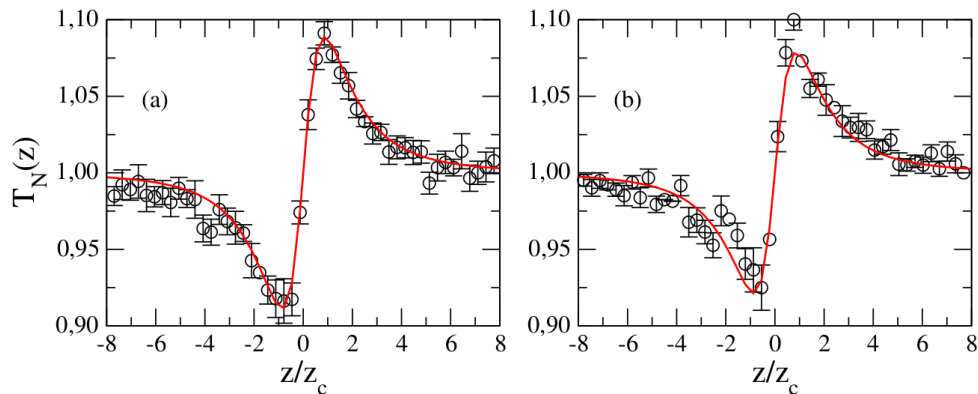
salientar que este resultado não elimina a presença de efeitos térmicos, apenas mostra que a reorientação do eixo óptico é o fenômeno predominante.

Figura 4.1: Transmitância para uma medida de varredura Z resolvida no tempo realizada no 8CB contendo nanobastões de ouro. A temperatura da amostra foi de $T = 309$ K. São apresentados os melhores ajustes da curva de varredura usando os modelos de Sheik-Bahae [48] (linha vermelha) e de lente térmica [60] (linha azul). Note que o modelo de Sheik-Bahae é o que melhor se ajusta ao dados (círculos pretos), indicando que o fenômeno de reorientação do diretor e dos nanobastões desempenha um papel importante na resposta não linear do sistema.



Fonte: Autor, 2016.

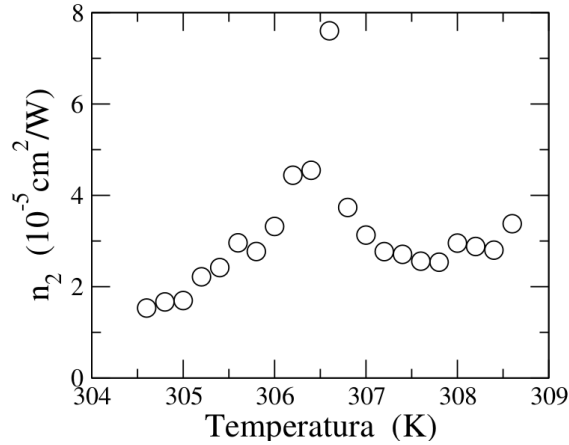
Figura 4.2: Transmitância normalizada para medidas de varredura Z resolvida no tempo realizadas no 8CB contendo nanobastões de ouro, para diferentes temperaturas da amostra: (a) $T = 304.6$ K (fase nemática) e (b) $T = 302.6$ K. As linhas sólidas correspondem ao ajuste teórico usando a equação 2.13. Note que uma pequena redução na amplitude pico-vale, indicando que o índice de refração não linear é sensível à temperatura da amostra.



Fonte: Autor, 2016.

Na figura 4.2, é apresentada a curva típica de varredura Z para a amostra em diferentes temperaturas: (a) $T = 307.6$ K (fase nemática) e (b) $T = 305.6$ K. Como podemos notar, há uma pequena redução na resposta óptica não linear do sistema, indicando que

Figura 4.3: Dependência térmica do índice de refração não linear do cristal líquido 8CB dopado com nanobastões de ouro. Note que o valor de n_2 cresce nas proximidades da transição nemática-esmética-A.



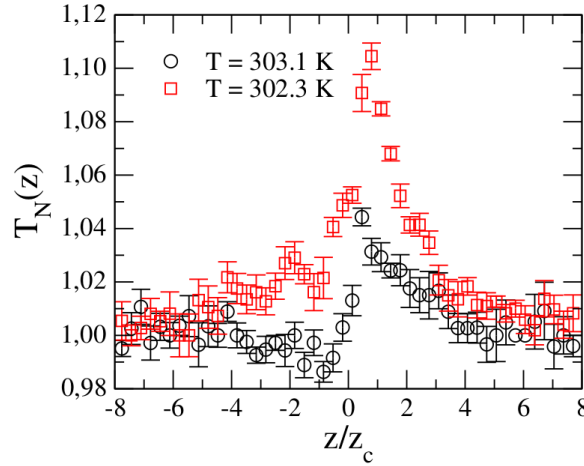
Fonte: Autor, 2016.

a reorientação do eixo óptico tende a ser suprimida na fase esmética-A. De fato, reorientar o diretor implica em comprimir as camadas esméticas, o que tem um alto custo energético. Este resultado mostra que o índice de refração não linear n_2 deve ser uma função da temperatura, diminuindo à medida que a temperatura da amostra diminui. De fato, a amplitude das flutuações na ordem orientacional diminuem sensivelmente quando a temperatura da amostra é reduzida.

Com o objetivo de analisar como a temperatura afeta a resposta óptica não linear da amostra, é apresentado índice de refração não linear, n_2 , do sistema em função da temperatura. Aqui, foi estimado usando a figura 4.3. Como podemos notar, n_2 é negativo em toda faixa de temperatura investigada, sendo da ordem de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$, longe da temperatura de transição nemática-esmética A, $T_{AN} = 306,5 \text{ K}$. Este valor está em concordância com os resultados conhecidos na literatura para o índice de refração não linear associado ao fenômeno de reorientação do eixo óptico. À medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição, vemos que o valor de n_2 cresce significativamente. Este resultado está associado com as flutuações na ordem esmética, que acopla com o vetor diretor. Nas vizinhanças da transição, a ordem esmética não está bem estabelecida, de forma que suas flutuações tendem a induzir flutuações no vetor diretor, afetando assim a reorientação do eixo óptico induzida pelo feixe. À medida que a fase esmética se torna bem estabelecida, o valor de n_2 diminui, por conta da redução das flutuações do diretor.

As medidas de varredura Z nas proximidades da transição nemática-esmética-A não apresentam nenhum tipo de distorção ligada à presença do fenômeno de absorção não linear, de forma que podemos excluir qualquer contribuição ligada a efeitos coletivos dos nanobastões nesta faixa de temperaturas. Um cenário completamente diferente ocorre quando a temperatura da amostra é bem inferior a T_{AN} , como mostra a figura 4.4. Aqui são apresentadas as medidas de varredura Z com fenda fechada ($S = 0,1$) para a amostra de 8CB dopada com nanobastões de ouro em diferentes temperaturas: $T = 303.1 \text{ K}$ (círculos pretos) e $T = 302.3 \text{ K}$ (quadrados vermelhos).

Figura 4.4: Transmitância normalizada para medidas de varredura Z resolvida no tempo realizadas no 8CB contendo nanobastões de ouro, em temperaturas bem abaixo da temperatura de transição nemática-esmética-A: $T = 303.1$ K (círculos pretos) e $T = 302.3$ K (quadrados vermelhos). As medidas foram realizadas no regime de detecção com fenda fechada ($S = 0,1$). Note que o vale é suprimido na região pré-focal ($z < 0$), indicando a existência de uma contribuição não linear para a absorção da amostra.



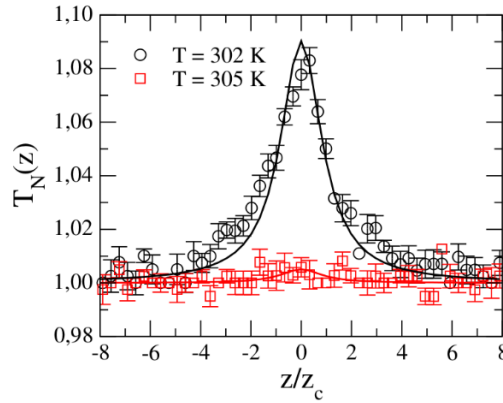
Fonte: Autor, 2016.

Como podemos notar em ambos os casos, há uma supressão do vale na região pré-focal ($z < 0$), indicando uma contribuição não linear para absorção do material, referente ao fenômeno de saturação da absorção. Além disso, vemos que a supressão torna-se mais evidente à medida que a temperatura diminui. Um fenômeno similar foi observado em filmes poliméricos contendo nanobastões, onde um estiramento mecânico do filme foi usado para induzir um alinhamento dos nanobastões confinados nos filmes e promover o surgimento de uma absorção não linear [68].

4.3 Medidas de Varredura Z - Fenda Aberta

Como vimos na seção anterior, as medidas de varredura Z no sistema 8CB e nanobastões, com fenda fechada, apresentam uma distorção significativa quando a temperatura da amostra é muito inferior à temperatura de transição nemática-esmética-A. Tal distorção indica o surgimento de uma contribuição não linear para absorção da amostra, que é dependente da temperatura. Visando verificar o surgimento desta contribuição, na figura 4.5, são mostradas as curvas de varredura Z para o 8CB dopado com nanobastões de ouro em diferentes temperaturas, no regime de detecção com fenda aberta ($S = 1,0$). Ambas as temperaturas são inferiores à temperatura de transição nemática-esmética-A. Na figura também são mostrados os melhores ajustes usando a equação 2.16. Como podemos notar, imediatamente após a transição ($T = 305$ K), vemos que a amostra apresenta uma absorção não linear desprezível, com a transmitância sendo praticamente constante para todo z . À medida que a temperatura diminui, a contribuição não linear para a absorção torna-se relevante, com a transmitância apresentando um pico em $z = 0$. O resultado obtido mostra que há uma saturação da absorção da amostra à medida que a temperatura

Figura 4.5: Transmitância normalizada para medidas de varredura Z resolvida no tempo realizadas no 8CB contendo nanobastões de ouro, em temperaturas bem abaixo da temperatura de transição nemática-esmética-A: $T = 302$ K (círculos pretos) e $T = 305$ K (quadrados vermelhos). As medidas foram realizadas no regime de fenda aberta, $S = 1, 0$. Note que a contribuição não linear para absorção torna-se relevante apenas em temperaturas onde a fase esmética-A já está bem estabelecida.



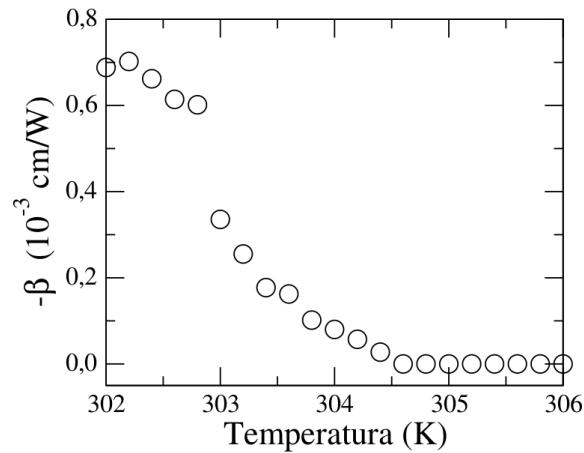
Fonte: Autor, 2016.

diminui. Uma vez que a fonte de excitação possui comprimento de onda de 532 nm, esta saturação está ocorrendo na banda de absorção de plamons transversais [67].

Um resultado similar foi observado por Melo e colaboradores neste mesmo material [67], com a não linearidade na absorção sendo sensível à geometria das nanopartículas. Os autores observaram que não há uma contribuição não linear quando as nanopartículas possuem formato esférico. Com isso, podemos supor que este resultado está diretamente associado a um alinhamento efetivo dos bastões na fase esmética, de forma a reduzir as deformações na ordem esmética. Isto porque as dimensões das nanopartículas são muito maiores que a distância médias entre as camadas esméticas, que é da ordem de 4 nm. Com isso, a presença dos nanobastões induz a formação de defeitos topológicos na ordem esmética, que diminuem à medida que os bastões se alinham. Este fenômeno torna-se especialmente relevante quando a fase esmética-A já está bem estabelecida. É importante ressaltar que resultados recentes mostraram que a redução nas distorções da ordem líquido-cristalina a partir aglomeração e alinhamento dos nanobastões também ocorre em amostras nemáticas, com a banda de ressonância de plasmons transversais sendo bastante afetada com este fenômeno [69].

Usando a equação 2.16, foram determinados os valores do coeficiente de absorção não linear β para cada medida de varredura Z com fenda aberta. Na figura 4.6, é mostrada a dependência térmica do β . Como podemos ver, que o valor absoluto do coeficiente de absorção cresce à medida que a temperatura do sistema diminui, atingindo um valor máximo em $T = 302$ K. Não podemos afirmar que este é o ponto de saturação de β , pois há um aumento substancial no espalhamento de luz quando a temperatura da amostra é muito baixa, por conta da formação dos domínios focais cônicos que são característicos da fase esmética. Com isso, não foi possível realizar medidas em temperatura muito mais baixas. Contudo, podemos esperar que β atinja um valor de saturação quando o alinhamento dos bastões e a formação de oligômeros produza distorções na ordem esmética

Figura 4.6: Dependência térmica do coeficiente de absorção não linear do cristal líquido 8CB dopado com nanobastões de ouro. Note que o valor absoluto de β tende a atingir um valor máximo quando a temperatura é muito menor que T_{AN} .



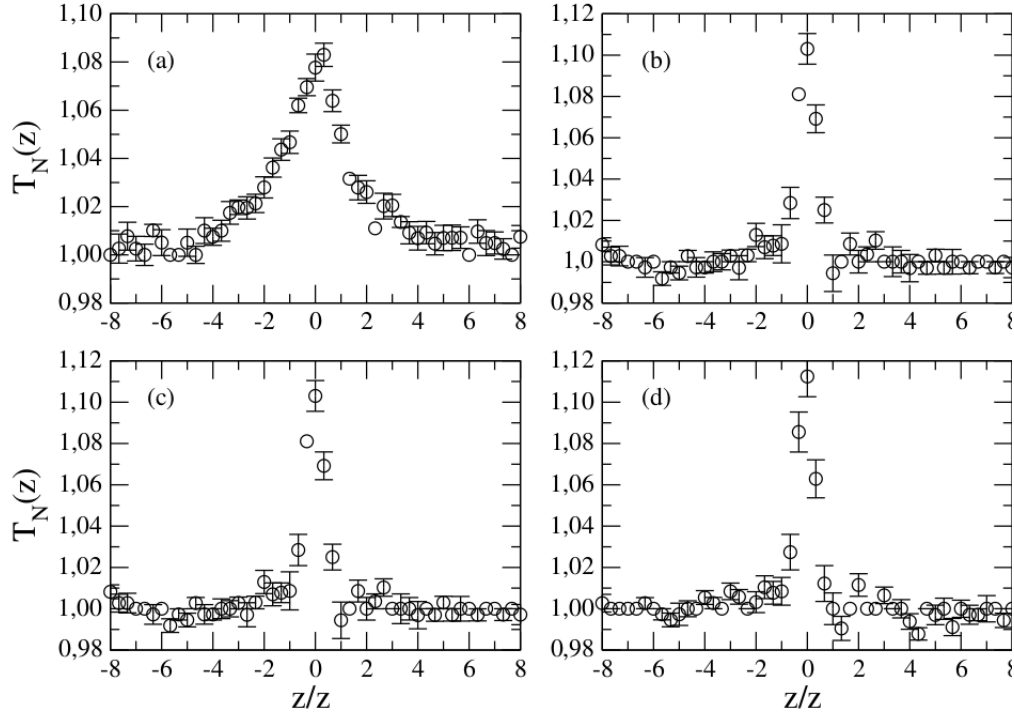
Fonte: Autor, 2016.

que sejam maiores do que aquelas observadas pela formação de dímeros ou trímeros, por exemplo.

4.3.1 Efeito de campo externo

Uma forma de determinar se a formação de dímeros e trímeros de nanobastões alinhados é o principal mecanismo para o surgimento de uma contribuição não linear para a absorção, é aplicar um campo elétrico externo durante as medidas de varredura Z com fenda aberta. Isto porque a aplicação de um campo elétrico externo DC tende a alinhar e arrastar os nanobastões, suprimindo os efeitos do campo óptico. Desta forma é esperado que o campo externo distorça a curva de varredura Z medida no regime de fenda aberta. Com o objetivo de verificar este fenômeno, na figura 4.7 são mostradas curvas de varreduras Z para diferentes campos aplicados. Como podemos notar, a presença do campo elétrico deforma a curva de varredura, indicando que estado de equilíbrio do sistema é perturbado. Mais especificamente, vemos o estreitamento da curva quando o campo atinge um valor superior a $E_{ex} = 5 \times 10^3 \text{ V/m}$. Desta forma, podemos notar que há uma competição entre os efeitos do campo óptico e do campo externo. Embora este resultado seja interessante, há a necessidade de realização de medidas na presença de campo elétrico AC, de modo a determinar se há uma quebra dos oligômeros ou uma mudança na distribuição de orientação dos nanobastões quando o campo elétrico é aplicado. Neste caso, o campo AC tende a apenas modificar o alinhamento dos nanobastões, sem que haja uma força de arrasto associada ao fenômeno de eletroforese.

Figura 4.7: Transmitância normalizada para medidas de varredura Z resolvida no tempo realizadas no 8CB dopado com nanobastões de ouro, em $T = 302$ K. Diferente valores de campo externo são considerados: (a) $E_{ex} = 5 \times 10^3$ V/m, (b) $E_{ex} = 1 \times 10^4$ V/m, (c) $E_{ex} = 2 \times 10^4$ V/m, e (d) $E_{ex} = 4 \times 10^4$ V/m.



Fonte: Autor, 2016.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Este trabalho teve como propósito investigar as propriedades ópticas não lineares de um cristal líquido esmétrico dopado com nanopartículas de ouro em formato de bastão. Em particular, foi utilizada uma amostra com alinhamento homeotrópico, com o diretor normal à superfície do porta amostra. Utilizando a técnica de varredura Z resolvida no tempo em diferentes congurações de detecção, foi possível determinar como os coecientes de refração e absorção não linear dependem datemperatura da amostra.

Os resultados obtidos mostraram que, mesmo na geometria de excitação oblíqua com um pequeno ângulo de incidência, o efeitos associados à reorientação do vetor diretor tendem a ser mais relevantes do que efeitos térmicos. Além disso, foi verificado que o valor do índice de refração cresce quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição nemática-esmétrica-A, por conta do aumento das variações na direção do vetor diretor induzido pelas flutuações na ordem esmétrica. À medida que a fase esmétrica torna-se bem estabelecida, é observado o surgimento de uma contribuição não linear para absorção da amostra, referente ao fenômeno de saturação na absorção. Nossos resultados indicam que esta contribuição não linear pode estar associada à formação de oligômeros de nanopartículas, mediada pelas deformações elásticas da ordem esmétrica. Os efeitos da aplicação de um campo externo DC também foram analisados, onde uma distorção na curva de absorção não linear foi observada.

Os resultados apresentados neste trabalho contribuem para a compreensão dos fenômenos ligados à deformações elásticas de cristais líquidos dopados com nanopartículas, sendo relevantes na tarefa de substituição do corantes como agentes responsáveis pela melhoria das propriedades ópticas dos cristais líquidos. Como perspectivas deste trabalho, podemos considerar o estudo do papel desempenhado pelas dimensões das nanopartículas sobre as ópticas lineares e não lineares dos cristais líquidos. Além disso, há a necessidade natural de usar técnicas como microscopia de força atômica em filmes líquido-cristalinos contendo nanobastões, com o intuito de determinar se há alguma mudança na topografia do filmes quando a amostra é resfriada muito abaixo da temperatura de transição nemática-esmétrica-A. Esta medida pode ser a prova denitiva de que ordem esmétrica induz a formação de estruturas auto-organizadas de nanopartículas anisotrópicas.

Referências Bibliográficas

- [1] de Gennes, P. and Prost, J. *The Physics of Liquid crystals*. Oxford, New York, 2^a edition, (1993).
- [2] Collings, P. J. *Liquid crystals: nature's delicate phase of matter*. Princeton University Press, 1^a edition, (2002).
- [3] Dunmur, David and Sluckin, Tim *oap, science and flat-screen TVs: a history of liquid crystals*. Oxford University Press, (2010).
- [4] Vorlander, D. *Ber. Deutsch Chem* **40**, 1970 (1907).
- [5] Frank, F. C. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
- [6] Brown, G. H. and Shaw, W. G. *The mesomorphic state-liquid crystals*, volume 57. (1957).
- [7] Fergason, J. L. *Molecular Crystals* **1**, 293 (1966).
- [8] Fergason, J. L. *Applied Optics* **7**, 172 (1968).
- [9] Heilmeyer, 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).
- [10] Khoo, I.-C. *Liquid Crystal*. John Wiley and Sons, New Jersey, 2^a edition, (2007).
- [11] S.Kumar. *Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions*. Cambridge, Cambridge, 1^a edition, (2001).
- [12] Ganicz, T. and Stańczyk, W. *Materials* **2**, 95–128 (2009).
- [13] Finkelmann, H., Ringsdorf, H., and Wendorff, J. H. *Die Makromolekulare Chemie* **179**, 273–276 (1978).
- [14] Finkelmann, H., Ringsdorf, H., Siol, W., and Wendorff, J. H. *Die Makromolekulare Chemie* **179**, 829–832 (1978).
- [15] Kleman, M. *Physical Review B* **13**, 3091 (1976).

- [16] Andrienko, D. *Introduction to liquid crystals*, volume 7. (2006).
- [17] Lisensky, G. and Boatman, E. *Journal of Chemical Education* **82**, 1360A (2005).
- [18] Khoo, I., Williams, Y. Z., Lewis, B., and Mallouk, T. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **446**, 233–244 (2006).
- [19] Simoni, F. *Nonlinear optical properties of liquid crystals and polymer dispersed liquid crystals*. World Scientific, (1997).
- [20] Faraday, M. *On the color of colloidal gold*. Phil. Trans. R. Soc. London, (1857)
- [21] Naeimi, Zahra and Miri, MirFaez *Optical properties of fractal aggregates of nanoparticles: Effects of particle size polydispersity*. Physical Review B80,22, 224202 (2009).
- [22] Eustis, Susie and El-Sayed, Mostafa A. *Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes*. Royal Society of Chemistry **35**(3), 209–217 (2006).
- [23] Daniel, Marie-Christine and Astruc, Didier. *Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology*. ACS Publications, **104**(1), 293–346 (2004).
- [24] Bohren, Craig F and Huffman, Donald R. *Absorption and scattering of light by small particles*. (2008).
- [25] Lee, Kyeong-Seok and El-Sayed, Mostafa A, *Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition*, The Journal of Physical Chemistry B, **104**(1), 19220–19225 (2006).
- [26] Avinash, B., Lakshminarayanan, V., Kumar, S., and Vij, J. *Chemical Communications* **49**, 978–980 (2013).
- [27] Liu, Q., Yuan, Y., and Smalyukh, I. I. *Nano letters*, **14** (7), 4071–4077 (2014).
- [28] Liu, Qingkun and Senyuk, Bohdan and Tang, Jianwei and Lee, Taewoo and Qian, Jun and He, Sailing and Smalyukh, Ivan I, *Plasmonic Complex fluids of nematiclike and helicoidal self-assemblies of gold nanorods with a negative order parameter*. ACS Publications, **109**(8), 088301 (2012).
- [29] Daniel, Marie-Christine and Astruc, Didier. *Rotational and translational diffusion of anisotropic gold nanoparticles in liquid crystals controlled by varying surface anchoring*, Physical Review E, **88**(6), 062507 (2013).
- [30] Acreman, A., Kaczmarek, M., and D'Alessandro, G. *Physical Review E* **90**(39), 012504 (2014).
- [31] Sharma, A., Worden, M., and Hegmann, T. *Ferroelectrics* **110**, 154–163 (2012).

- [32] Goodby, J. W. *Liquid Crystals* **38**, 1363–1387 (2011).
- [33] Qi, H., Kinkead, B., and Hegmann, T. *Advanced Functional Materials* **18**, 212–221 (2008).
- [34] 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).
- [35] Kaur, S., Singh, S., Biradar, A., Choudhary, A., and Sreenivas, K. *Applied physics letters* **91**, 023120 (2007).
- [36] Talapin, D. V., Lee, J.-S., Kovalenko, M. V., and Shevchenko, E. V. *Chemical reviews* **110**, 389–458 (2009).
- [37] Khoo, I. 117–139. Springer (1994).
- [38] Parker, M. *Physica B+ C* **86**, 1171–1176 (1977).
- [39] Franken, P., Hill, A., Peters, C. e., and Weinreich, G. *Physical Review Letters* **7**, 118 (1961).
- [40] Jackson, J. D. and Fox, R. F. *American Journal of Physics* **67**, 841–842 (1999).
- [41] Baldwin, G. C. *An introduction to nonlinear optics*. Springer Science & Business Media, (2012).
- [42] Munn, R. W. and Ironside, C. *Principles and applications of nonlinear optical materials*. Springer, (1993).
- [43] Hall, D., Newhouse, M. A., Borrelli, N. F., Dumbaugh, W., and Weidman, D. *Applied Physics Letters* **54**, 1293–1295 (1989).
- [44] del Coso, R. and Solis, J. *JOSA B* **21**, 640–644 (2004).
- [45] Shen, Y.-R. (1984).
- [46] Boyd, R. W. *Nonlinear optics*. Academic press, (2003).
- [47] Leite, R., Porto, S., and Damen, T. *Applied Physics Letters* **10**, 100–101 (1967).
- [48] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., and Van Stryland, E. W. *Optics letters* **14**, 955–957 (1989).
- [49] Ma, H., Gomes, A., and de Araujo, C. B. *Applied physics letters*, **59**(21), 2666—2668, (1991).
- [50] Oliveira, L. and Zilio, S. *Applied physics letters*, **65**(17), 2121—2123 (1994).
- [51] da Silva, L. M. O. Efeitos da adicao de fulereno nas propriedades opticas, termicas e eletronicas de cristais liquidos esmeticos PhD thesis, Universidade Federal de Alagoas, (2014).

- [52] Larsen, T., Bjarklev, A., Hermann, D., and Broeng, J. *Optics Express* **11**, 2589–2596 (2003).
- [53] 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).
- [54] Yang, Deng-Ke, S.-T. W. *Fundamentals of liquid crystal devices*. (2006).
- [55] Haller, I. *Progress in solid state chemistry* **10**, 103–118 (1975).
- [56] Li, J., Gauzia, S., and Wu, S.-T. *Optics express* **12**, 2002–2010 (2004).
- [57] Groot, S. R. *L'effet Soret: diffusion thermique dans les phases condensées*. N.v Noord-hollandse uitgevers maatschappij, (1945).
- [58] Freitas, L., Jacinto, C., Rodenas, A., Jaque, D., and Catunda, T. *Journal of Luminescence*, **128**(5), 1013–1015 (2008).
- [59] Jacinto, C., Messias, D. N., Andrade, A. A., Lima, S., Baesso, M. L., and Catunda, T. *Journal of non-crystalline solids*, **352**(32), 82–3597 (2006).
- [60] Sheldon, S., Knight, L., and Thorne, J. *Applied optics*, **29**(9), 1663–1669 (1982).
- [61] Bauman, D. and Moryson, H. *Journal of molecular structure*, **404** (1), 113–120 (1997).
- [62] Leadbetter, A., Durrant, J., and Rugman, M. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **34**(10), 231–235 (1976).
- [63] Perez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M., and Mulvaney, P. *Coordination Chemistry Reviews*, **249**(17), 1870–1901, (2005).
- [64] Vigderman, L., Khanal, B. P., and Zubarev, E. R. *Advanced Materials*, **24**(36), 4811–4841, (2012).
- [65] Nikoobakht, B. and El-Sayed, M. A. *Chemistry of Materials*, **15**(10), 1957–1962 (2003).
- [66] da Silva, M. G., Nunes, A. M., Meneghetti, S. M., and Meneghetti, M. R. *Rendus Chimie*, **16**(7), 640–650 (2013).
- [67] 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).
- [68] Li, J., Liu, S., Liu, Y., Zhou, F., and Li, Z.-Y. *Applied Physics Letters*, **96**, 263103, (2010).
- [69] LZhang, Y., Liu, Q., Mundoor, H., Yuan, Y., and Smalyukh, I. I. *Dissertação de Mestrado Nano letters*, **9**, 3097–3108, (2015).