

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

Vinícius Mariani Lenart

**Estudo das propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos
luminescentes através da técnica de Z-scan**

**PONTA GROSSA
2010**

Vinícius Mariani Lenart

**Estudo das propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos
luminescentes através da técnica de Z-scan**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciências - Área de concentração: Física - da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez

**PONTA GROSSA
2010**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

L563e Lenart, Vinícius Mariani
 Estudo das propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos
 luminescentes através da técnica de Z-scan / Vinícius Mariani Lenart.
 Ponta Grossa, 2010.
 90f.
 Dissertação (Mestrado em Ciências , área de concentração Física),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr . Sergio Leonardo Gómez

 1.Cristal líquido. 2. Z-scan. 3. Transição de fase. I. Gómez,
 Sérgio Leonardo. II. T.

CDD: 548.9

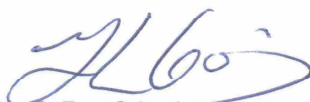
TERMO DE APROVAÇÃO

VINICIUS MARIANI LENART

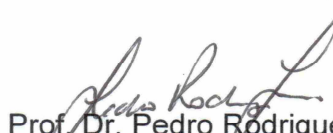
“ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO- LINEARES DE CRISTAIS LÍQUIDOS LUMINESCENTES ATRAVÉS DA TÉCNICA DE Z-SCAN”.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.


Orientador:



Prof. Dr. Sérgio Leonardo Gómez
Departamento de Física, UEPG/ PR



Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior
Departamento de Física, UEPG/ PR



Prof. Dr. Antonio José Palangana
Departamento de Física, UEM/ PR

Ponta Grossa, 28 de abril de 2010

ΕΠΪΓΡΑΦΕ

"Try not. Do... or do not. There is no try."

Yoda

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez, pela valiosa orientação, paciência e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Antônio Martins Figueiredo Neto, por ceder os laboratórios do IFUSP onde foram realizadas as medidas e a todos que conheci do Instituto Nacional de ciência e tecnologia de Fluido Complexos - INCTFCx.

Aos professores Dr. Ivan Helmuth Bechtold e Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, por fornecer as amostras.

À todos do Grupo de Fenômenos Fototérmicos em Fluidos Complexos - GF³C da UEPG.

Aos meus professores, tanto do mestrado quanto da graduação, que tanto contribuíram e contribuem para minha formação.

Aos meus pais pelo grande apoio e paciência.

Aos amigos que fiz durante o mestrado, pela conversa fiada e convivência.

À secretaria da Pós-graduação de física da UEPG.

À **Capes** pelo apoio financeiro, tornando possível a realização deste trabalho.

Resumo

Um ramo moderno da Física da matéria condensada é o estudo de fluidos não convencionais referentes a classe das "substâncias frágeis". Sistemas líquidos cristalinos são grandes fontes de pesquisas tanto em física fundamental quanto em aplicada. Nesse sentido, muitos materiais com estas propriedades são vastamente produzidos e pesquisados com o objetivo de entender e aplicar suas propriedades em novas tecnologias. Um cristal líquido muito utilizado como componente em mostradores é o E7. Porém recentemente vêm sendo estudada uma nova classe de materiais funcionais que além do comportamento líquido cristalino apresenta a propriedade de emitir luz. Este trabalho tem por objetivo, estudar a transição de fase nemático-isotrópica do cristal líquido E7 puro e dopado com estes novos materiais por meio de parâmetros ópticos não lineares obtidos através da técnica de Z-scan e também aferir as alterações nas propriedades ópticas não lineares do E7 causadas por essa adição.

Palavras-chave: cristal líquido, Z-scan, transição de fase

Abstract

A modern branch of condensed matter physics is the study of unconventional fluids related to the class of "soft matter". Liquid crystalline systems are major sources of research in fundamental and applied physics. In this sense, many materials with these properties are widely produced and studied in order to understand and apply their properties in new technologies. A liquid crystal often used as a component in displays is E7. But recently have been studied a new class of functional materials that besides the liquid crystalline behavior has the property of emitting light. This work aims to study the nematic-isotropic phase transition of the liquid crystal E7, pure and doped with these new materials through the parameters of nonlinear optical obtained using the technique of Z-scan and also to measure changes in nonlinear optical properties of E7 due to this addition.

Keywords: liquid crystal, Z-scan, phase transition

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
Sumário	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
1 Introdução	1
2 Fluídos complexos	4
2.1 Cristais líquidos	4
2.1.1 Fase nemática	7
2.1.2 Parâmetro de ordem	7
2.1.3 Teoria elástica contínua	8
2.1.4 Misturas	11
2.2 Natureza das transições de fase e fenômenos críticos	14
2.2.1 Transição de fase	15
2.2.2 Fenômenos críticos	18
2.3 Óptica não linear	19
2.3.1 Processos não lineares de terceira ordem	19
2.3.2 Parâmetros ópticos não lineares obtidos por meio de Z-scan	24
2.3.3 Medida da não linearidade por meio da técnica de Z-scan	27
3 Aspéctos experimentais	34
3.1 Técnica experimental de Z-scan	34
3.1.1 Descrição experimental	34

3.1.2	Configuração da técnica de Z-scan	38
3.2	Amostras	41
3.2.1	Cristal Líquido E7	43
3.2.2	Corante líquido cristalino luminescente	43
3.2.3	Preparo	45
4	Resultados e Discussões	47
4.1	Características das amostras	47
4.2	Qualidade do feixe e determinação de ω_0 e z_0	49
4.3	Caracterização do CL E7	51
4.3.1	Resposta óptica não linear do E7	52
4.4	Caracterização do CL E7 dopado com corante	62
4.4.1	Resposta óptica não linear do CL E7 + corante	62
5	Conclusões e perspectivas	71
	Referências Bibliográficas	74

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática dos estados da matéria.	6
2.2	Tipos de deformações em cristais líquidos.	10
2.3	Representação de uma molécula de um CL termotrópico	12
2.4	Diagrama de fase teórico de uma mistura de dois CLs	13
2.5	Indicação esquemática da transição nemática-isotrópica.	20
2.6	Perfil do feixe	29
2.7	Perfil espacial de um feixe gaussiano.	29
3.1	Esquema da Técnica de Z-scan na configuração para obter o índice de refração não linear	35
3.2	Esquema da Técnica de Z-scan na configuração para obter a absorção não linear	36
3.3	Esquema da Técnica de Z-scan na configuração para obter o comprimento de Rayleigh do feixe.	38
3.4	Diagrama expandido do forno utilizado.	39
3.5	Representação esquemática do aparato utilizado na técnica de Z-scan.	40
3.6	Comprimento característico das moléculas estudadas	42
3.8	Estrutura molecular do <i>4,7-Bis(2 (4 (4-decilpiperazin-1-il) fenil) etinil) [2,1,3] benzotiadiazol</i>	44
3.9	Fotografia da amostra de E7 dopada com 0,2% de corante.	45
4.1	Confirmação da lei de Beer-Lambert para as concentrações de corante analisadas.	49
4.2	Molécula de corante simulada através do método semi-empírico PM3.	50

4.3	Curva de absorvância e fluorescência normalizadas, ambas para uma amostra de E7 dopada com corante.	51
4.4	Perfil espacial da intensidade do feixe gaussiano.	52
4.5	Raio do feixe, ω , em função do eixo z.	53
4.6	Curva de Z-scan para o E7 com $\hat{n} \parallel \vec{E}$	54
4.7	Curva de Z-scan para o E7 com $\hat{n} \perp \vec{E}$	55
4.8	Curva de Z-scan para o E7 na fase isotrópica.	56
4.9	Simulação computacional para verificação da região limite dos orbitais representados em azul (positivo) e vermelho (negativo).	58
4.10	Coeficiente de absorção não linear do E7 em função da temperatura.	59
4.11	Índice de refração não linear γ do E7 em função da temperatura.	60
4.12	Birrefringência não linear do E7 em função da temperatura.	61
4.13	Razão entre os índices de refração paralelo e perpendicular de CL E7.	62
4.14	Simulação computacional para verificação do dipolo, que está representado através do vetor em amarelo.	63
4.15	Curvas de Z-scan para a amostra dopada com 0,2% de corante.	65
4.16	Coeficiente de absorção não linear da amostra de E7 + 0,2% de corante em função da temperatura.	66
4.17	Índice de refração não linear da amostra de E7 + 0,025% de corante em função da temperatura.	67
4.18	Birrefringência não linear das amostras pesquisadas.	68
4.19	Birrefringência não linear do E7 + 0,075% de corante em função da temperatura.	69
4.20	Dicroísmo não linear ($\Delta\beta = \beta_{\parallel} - \beta_{\perp}$) das amostras pesquisadas	70

Lista de Tabelas

3.1	Descrição das composições do CL E7 matriz somado a concentração molar do corante dopante das amostras analisadas.	41
4.1	Temperatura de transição (T_{N-I}) das amostras.	64
4.2	Expoentes críticos obtidos.	70

Capítulo 1

Introdução

Materiais líquido cristalinos têm sido uma grande fonte de pesquisa nas diversas áreas da física fundamental e aplicada. Desde a sua descoberta, os cristais líquidos já renderam inúmeras aplicações tecnológicas. Isso desencadeou a busca de novos materiais líquidos cristalinos com novas propriedades. Recentemente novos materiais líquido cristalinos funcionais, que possuem a capacidade de luminescer, têm sido estudados como possível aplicação em mostradores emissivos. Entre estes materiais funcionais está o 4,7-Bis(2(4(4-decilpiperazin-1-il)fenil)etil)[2,1,3]benzotiadiazol [1]. Muitos mostradores atuais levam na sua composição o cristal líquido E7, por ser estável na fase nemática em um longo intervalo de temperatura [2]. Destes dois compostos, surge a interessante idéia de estudar como se comportam as propriedades físicas do cristal líquido E7 dopado com esta nova classe de materiais luminescentes, neste caso funcionando como um corante. As propriedades examinadas neste trabalho versam sobre a não linearidade óptica, o comportamento termodinâmico na transição de fase e a classe de universalidade relacionada à transição nemática-isotrópica (N-I).

Na natureza existe uma grande variedade de sistemas que apresentam uma determinada transição de fase. Entre estas, as de segunda ordem se caracterizam pela existência

de um ponto crítico. Em um diagrama de fase este ponto corresponde a um crescimento assintótico das grandezas termodinâmicas. A divergência dessas grandezas podem ser bem representadas por certos coeficientes denominados **expoentes críticos**, os quais modelam o comportamento das grandezas termodinâmicas em torno do ponto crítico.

Existem muitos sistemas físicos distintos que na transição de fase podem apresentar uma grande analogia. A universalidade dos expoentes críticos é um exemplo que demonstra o comportamento análogo destas grandezas, embora pertencentes a sistemas diferentes.

A universalidade é uma previsão da teoria de grupo de renormalização de transições de fase, que prevê que as propriedades termodinâmicas de um sistema perto da transição de fase dependem apenas de um pequeno número de características, tais como dimensionalidade e simetria, e são insensíveis às propriedades microscópicas subjacentes do sistema [3].

Entre as transições de fase mais estudadas na física de cristais líquidos, estão as transições da fase esmética A - nemática, transições entre as fases esmélicas A, B e C e principalmente a nemática-isotrópica. Esta última transição é semelhante à exibida por materiais ferromagnéticos. As pesquisas relacionadas a esse assunto revelam inúmeras características intrigantes [4]. O caráter de ordem-desordem para transições nemática-isotrópica, indica que é de primeira ordem. No entanto, devido à baixa entalpia em sistemas que apresentam essa transição a às flutuações térmicas, grandes efeitos pretransicionais, característicos de transições de segunda ordem, podem ser observados.

De forma geral, qualquer propriedade física anisotrópica pode ser considerada como uma medida do grau de ordenamento em cristais líquidos nemáticos. Como visto em alguns trabalhos [5], a birrefringência linear se anula na temperatura de transição para a fase isotrópica. Porém foi observado que a birrefringência óptica não linear [6] aproxima-se desta temperatura conforme uma lei de potência em que um expoente crítico indica a classe de universalidade do comportamento crítico.

Este trabalho tem por objetivo estudar a transição de fase $N - I$ do cristal líquido E7 puro e dopado com corante por meio de parâmetros ópticos não lineares obtidos através da técnica de Z-scan assim como aferir as alterações nas propriedades ópticas não lineares do E7 causadas pelo corante.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. No capítulo 2 apresentamos alguns fundamentos teóricos em relação os cristais líquidos, à física da transição de fase $N - I$ e à óptica não linear utilizada em Z-scan. O capítulo 3 é dedicado aos aspectos experimentais que envolvem a técnica de Z-scan e as amostras. Finalizamos com os capítulos 4 e 5 onde apresentamos respectivamente os resultados e as conclusões a respeito dos dados obtidos.

Capítulo 2

Fluídos complexos

De forma geral, fluídos que são homogêneos em escala macroscópica, mas que possuem um grau de ordem em escala mesoscópica* são considerados fluídos complexos. As confirmações dentro desse comprimento característico têm influência no comportamento do material como um todo [7, 8].

Entre os vários materiais conhecidos que apresentam essas propriedades estão os polímeros, dispersões coloidais, fluídos estruturados e os cristais líquidos.

2.1 Cristais líquidos

Todas as substâncias são susceptíveis de se encontrarem no estado sólido, líquido, ou gasoso, dependendo da temperatura a qual se encontram. A passagem entre os estados é determinada por uma temperatura específica, variável de substância para substância, chamada temperatura de transição. Existem substâncias orgânicas, ou organometálicas, de origem quer natural quer sintética, que fundem primeiramente a uma temperatura característica para um estado líquido intermediário, de aparência turva, e transitam depois, a uma temperatura mais elevada para o estado líquido normal, de aparência

*O prefixo meso vem do grego *μέσα*, que significa meio. Assim a escala mesoscópica fica entre a escala macroscópica e a escala molecular.

clara ou transparente [9].

Uma observação ao microscópio de luz polarizada[†] mostra que este estado líquido intermediário é anisotrópico do ponto de vista das suas propriedades ópticas e de muitas outras propriedades físicas, ao passo que o estado líquido observado a temperatura superior é isotrópico, tal como os líquidos ordinários. É esse estado líquido intermediário que se designa por **crystal líquido**[‡] (CL).

Os CLs encontram-se em uma fase mesomórfica[§] entre sólidos cristalinos e líquidos isotrópicos. Em escala mesoscópica possuem uma ordem orientacional e posicional intermediária entre estas duas fases e por isso têm a capacidade de fluir como um líquido usual e concomitantemente possuem grande anisotropia [11]. O intervalo de temperatura desta fase intermediária, também designada por **mesofase**, dependem do material. Uma característica comum a todas as substâncias que originam mesofases, ou substâncias mesogênicas, é o fato de serem constituídas por moléculas de forma francamente anisométrica, isto é, moléculas em que uma ou duas de suas dimensões características são muito maiores que a terceira [12].

É comum dividir as substâncias mesogênicas em: calamíticas, discóticas, sanídicas, piramídicas e poliméricas, consoante a forma geométrica das moléculas constituintes se pode assimila-las respectivamente a um bastonete, um disco, uma tábua, uma pirâmide, ou uma cadeia de polímeros. As transições de fase entre estas mesofases são frequentemente descontínuas, porém há casos em que são contínuas [4].

[†]Microscópio onde a amostra situa-se entre dois polarizadores cruzados.

[‡]Foram vislumbrados pela primeira vez em 1888 por Friedrich Reinitzer [9], porém o termo "crystal líquido" foi atribuído por Otto Lehmann em 1889 [10].

[§]Mesomórfica vem da junção entre o prefixo meso e a palavra morphos que vem do grego *σχίμα* e *juntas* significam entre dois estados.

Todas as mesofases se podem agrupar em três grandes categorias: nemáticas[¶], esméticas e colunares. O que distingue estas diferentes fases da matéria são os diversos modos de organização das moléculas, que originam diferentes simetrias macroscópicas e diferentes propriedades físicas [12]. Ilustrada na figura 2.1(b) está a representação esquemática da fase nemática.

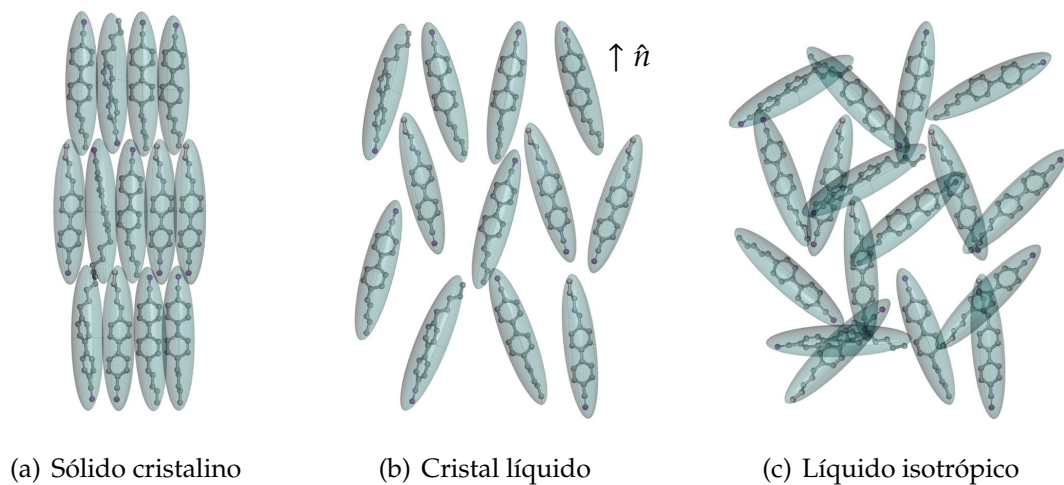


Figura 2.1: Representação esquemática dos estados da matéria.

Os CLs estão classificados segundo os parâmetros relevantes para que ocorra a transição de fase: termotrópicos e liotrópicos. Em CLs termotrópicos as transições de fase são determinadas por mudanças de temperatura. Já a formação de uma mesofase liotrópica requer a presença de um solvente e é dependente de sua concentração e da temperatura. Neste trabalho vamos nos concentrar especificamente nos CLs termotrópicos.

[¶]A palavra "nemática" foi introduzida por Georges Friedel. Ela vem do grego $\nu\eta\mu\alpha$ que significa **fi**o [7].

2.1.1 Fase nemática

As moléculas analisadas neste trabalho são calamíticas e se encontram na fase nemática, por tanto qualquer referência feita a essa fase está implicitamente ligada a esse tipo de geometria.

Nos nemáticos, a ordem posicional varia com o tempo, devido à difusão, tal como num líquido isotrópico. A diferença fundamental em relação a este, reside na orientação relativa das moléculas. Existe uma forte correlação entre a orientação de uma molécula arbitrária e a orientação das suas vizinhas, originando uma ordem orientacional. Assim as moléculas tendem a se orientar, em média, paralelamente umas às outras, estendendo essa correlação de orientação até distâncias muito grandes comparadas com o comprimento de uma molécula. A orientação preferencial das moléculas em cada ponto do nemático é dada por um vetor unitário \hat{n} denominado **diretor nemático** ou simplesmente **diretor**. O sentido $(+\hat{n})$ como no sentido oposto $(-\hat{n})$ são fisicamente equivalentes, pois os nemáticos não são polares, sendo relevante somente a direção do vetor [13].

2.1.2 Parâmetro de ordem

A caracterização das diferentes fases que ocorrem em cristais líquidos é dada pelo parâmetro de ordem (S) que é uma grandeza estatística ligada diretamente a ordenação do sistema. O eixo de simetria da unidade básica de um cristal uniaxial possui uma orientação preferencial ao longo do diretor. Para esse caso temos um parâmetro de ordem tensorial que é definido por

$$Q_{\alpha\beta} = S \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (2.1)$$

onde n_{α} e n_{β} são componentes de \hat{n} em relação a um sistema de coordenadas fixo no laboratório e $\delta_{\alpha\beta}$ é a delta de Kronecker. O parâmetro de ordem escalar é definido por

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (2.2)$$

onde θ especifica o ângulo que o eixo maior de uma molécula faz com o diretor e $\langle \dots \rangle$ significa o valor médio estatístico da grandeza entre parênteses. Na fase isotrópica temos $S = 0$, na cristalina $S = 1$ e na fase nemática o valor de S está compreendido entre 0 e 1, dependendo da temperatura. É do alinhamento preferencial das moléculas em relação ao diretor que resulta a anisotropia óptica [7]. Desse fato resulta que, para propriedades ópticas como o índice de refração (n), por exemplo, mensurado com uma onda luminosa polarizada na direção de alinhamento médio das moléculas, n_{\parallel} , coincidente com o eixo óptico do meio, é diferente do índice n_{\perp} aferido na perpendicular ao alinhamento. Em outras palavras, a luz propaga-se com velocidade diferenciada segundo a direção do diretor nemático. A diferença $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ é denominada **birrefringência** [13].

2.1.3 Teoria elástica contínua

Em um nemático ideal, as moléculas estão alinhadas ao longo de uma direção preferencial $n(\vec{r})$. Porém em circunstâncias reais a conformação observada não é uniforme, devido a efeitos de campos externos e de condições de contorno nas superfícies. Ocorrem então deformações ou distorções no alinhamento das moléculas, ou seja, o

parâmetro de ordem S varia de um ponto para outro. Nas situações mais usuais as variações de S ocorrem em distâncias maiores que as dimensões moleculares, de modo que podemos considerar o meio como um contínuo, sem descontinuidade na função S . Isto significa que se introduzirmos uma distorção em uma molécula, essa distorção se propaga à distâncias muito maiores que as dimensões moleculares. Portanto podemos descrever o meio nemático como um meio contínuo, sem considerar os detalhes da estrutura na escala microscópica.

Do ponto de vista macroscópico a anisotropia do cristal líquido é uma propriedade local. A direção do eixo óptico, e portanto do diretor, pode variar gradualmente de ponto para ponto no espaço, devido, entre outros motivos, à influência da superfície do recipiente que contém a amostra. Estas variações são suaves de um modo geral, exceto em torno de certos pontos ou linhas do nemático, em que se verifica uma variação espacial rápida do diretor. Estes pontos e linhas constituem defeitos de orientação.

Se, em uma situação ideal, um nemático estivesse livre de toda a influencia exterior, o diretor teria uma orientação uniforme em toda a amostra, situação esta a que corresponde um estado de menor energia. Os estados em que o diretor não tem uma orientação espacial uniforme representam distorções do nemático. A energia associada à distorção de um nemático tem caráter elástico e exprime-se em termos das derivadas espaciais do diretor, que definem a distorção, e de três constantes positivas, K_{11} , K_{22} e K_{33} , características do material, designadas por **constantes elásticas de Frank**. Quando o estado de equilíbrio do cristal líquido nemático é perturbado, sua densidade de

energia livre F_d é proporcional às derivadas de \hat{n} da seguinte forma

$$F_d = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + K_{22} (\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n})^2 + K_{33} (\hat{n} \times \vec{\nabla} \times \hat{n})^2 \right]. \quad (2.3)$$

As constantes apresentadas na equação 2.3 aparecem associadas a três tipos básicos de distorção denominadas respectivamente por: *splay*, *twist* e *bend*^{||}. Geralmente, as três constantes são da mesma ordem de grandeza, cerca de $10^{-11}N$ [7]. A figura 2.2 mostra esquematicamente como as moléculas tentem a se ordenar ante estas distorções.

Qualquer distorção complexa de um nemático pode exprimir-se em termos das três distorções básicas referidas. A elasticidade dos nemáticos é correntemente designada por **elasticidade de curvatura**, trata-se de um tipo de elasticidade fundamentalmente diferente da elasticidade clássica: o módulo de Young^{**} é nulo num nemático, como em qualquer líquido ordinário.

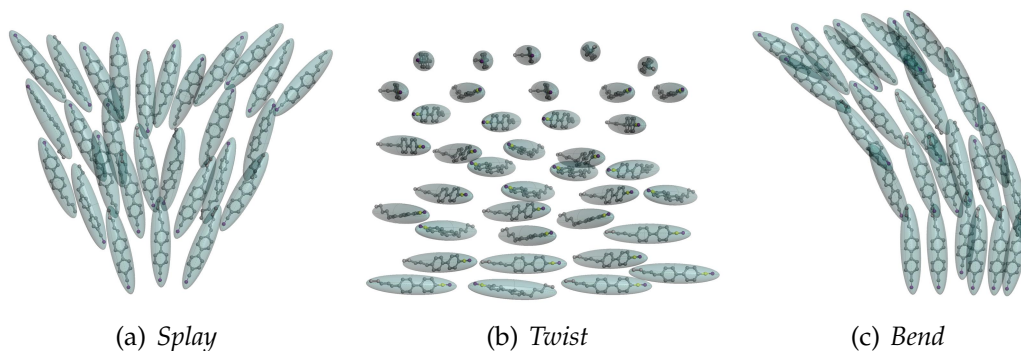


Figura 2.2: Tipos de deformações em cristais líquidos.

Quando se submete um nemático a um campo elétrico suficientemente forte as moléculas orientam-se em media segundo o campo, ou perpendicularmente a ele, resultando uma orientação uniforme do diretor em todo o volume da amostra^{††}. Obtemos

^{||}Do inglês *splay*, *twist* e *bend* significam respectivamente afunilamento, torção e curvatura.

^{**}Parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido.

^{††}O campo necessário para que tal orientação ocorra é conhecido como **limiar de Fréedericksz** [7].

assim um cristal líquido cujo eixo óptico pode ser redirecionado através de um campo aplicado [14]. A orientação do diretor de uma amostra sujeita ao campo elétrico é a mesma por todo o CL. A orientação também pode ser definida pela superfície do porta amostra que se propaga no meio elástico do CL e impõem uma orientação às moléculas. A direção da orientação superficial das moléculas do cristal líquido depende, entre outros motivos, da corrugação da superfície. Quando a superfície força às moléculas a se orientar paralelamente a sua face, então esta configuração é denominada **planar**.

2.1.4 Misturas

Como representado na figura 2.3, as moléculas que constituem os cristais líquidos termotrópicos são sempre formadas por uma parte rígida, anisométrica, com caráter predominantemente aromático[‡], à qual se liga, na maioria dos casos, uma parte flexível, com caráter predominantemente alifático*. O caráter mesogénico destas moléculas é concedido pela parte rígida, mas o diagrama de fases pode ser substancialmente modificado por pequenas alterações da parte flexível.

A grande maioria dos CLs termotrópicos empregada nos mostradores atuais geralmente são misturas eutéticas[†] de dois ou mais compostos mesogénicos. Um bom exemplo é o CL pesquisado neste trabalho, o E7[‡], descrito mais detalhadamente na seção 3.2.1. Misturas de diferentes CLs têm por objetivo alterar algumas propriedades físicas da solução como o ponto de fusão ou o intervalo da fase nemática com o obje-

[‡]Substância cuja molécula contém um anel de benzeno, naftaleno, antraceno, ...

*Composto orgânico que não é cíclico.

[†]Liga ou solução que tem os seus componentes em tal proporção que o ponto de fusão é o mais baixo possível com tais componentes.

[‡]Em 1972 o físico Peter Raynes em colaboração com os químicos George Gray e Ken Harrison inventaram o E7, formulando uma mistura de cristais líquidos bifenis a qual é estável em uma grande região de temperatura necessária para mostradores eletrônicos.

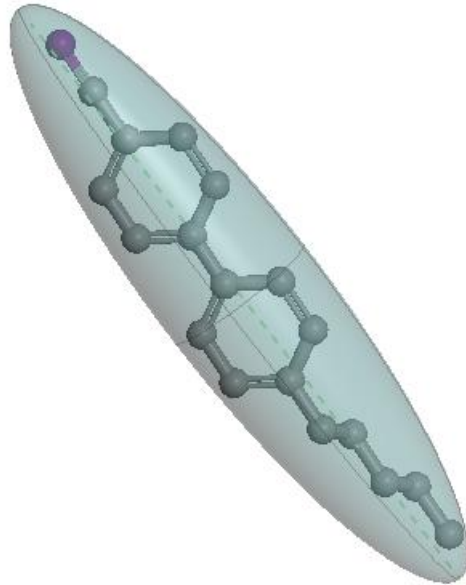


Figura 2.3: Representação de uma molécula de um CL termotrópico denominado **5CB**.

tivo adequar o material a um dado uso específico [13]. O E7 por exemplo possui uma temperatura de cristalização abaixo de -30°C e transita da fase nemática calamítica para isotrópica ($N - I$) em torno de 58°C [2]. Já um de seus componentes isolados como o 5CB transita para uma fase isotrópica em aproximadamente 35°C .

Esse efeito do deslocamento da temperatura de transição pode ser explicado pelo acréscimo de porcentagens de 8OCB e particularmente de 5CT comparados com os outros dois CLs. O 5CT puro apresenta uma alta temperatura de transição ($T_{N-I} \sim 240^{\circ}\text{C}$). Qualquer alteração na composição do E7 em relação ao 5CT leva a uma pronunciada mudança em sua temperatura de transição [15]. A figura 2.4 mostra, em teoria, a mistura de dois CLs com diferentes intervalos de temperatura de fase N_c , uma maior ($T_I^1 - T_N^1$) e outra ligeiramente menor ($T_I^2 - T_N^2$), quando são misturados a fase nemática do resultado abrange uma região muito maior ($T_I^m - T_N^m$).

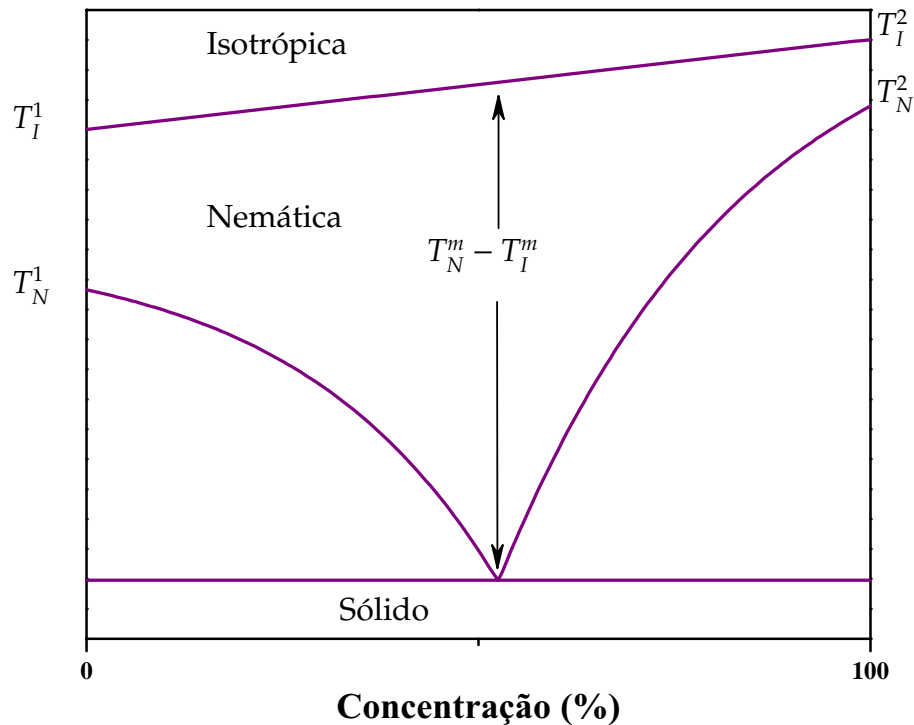


Figura 2.4: Diagrama de fase teórico de uma mistura de dois CLs [13].

Se em uma mistura os componentes não reagem uns com os outros, então quaisquer propriedades físicas macroscópica (α_m) deve ser a média ponderada das propriedades de cada constituinte, ou seja, $\sum c_i \alpha_i$, sendo c_i o correspondente da fração molar. Contudo, devido a efeitos de correlação molecular e outras dependências críticas que variam largamente na região de transição, essa simples adição linear é uma aproximação grosseira. Em geral se espera que as propriedades ópticas do sistema dependam muito da resposta eletrônica da molécula individualmente, seguindo uma regra mais próxima da aditiva do que outros parâmetros físicos (*e.g.*, viscosidade), os quais dependem mais fortemente de forças intermoleculares [13, 16].

2.2 Natureza das transições de fase e fenômenos críticos

Van der Waals desenvolveu a primeira teoria sobre transições de fase antes mesmo do surgimento da Mecânica Estatística. A teoria de Van der Waals continha a ideia inédita de que um único tipo de interação entre moléculas poderia descrever distintas fases termodinâmicas. Apesar dos modelos e teorias atuais terem base na Mecânica Estatística ainda incorporam a ideia de Van der Waals [17]. Na Mecânica Estatística as propriedades de um sistema em equilíbrio termodinâmico em uma dada temperatura podem ser obtidas a partir da distribuição canônica de probabilidades que está relacionada com o hamiltoniano do sistema. Segundo Gibbs, as propriedades termodinâmicas são determinadas a partir da energia livre do sistema [17, 18]. Uma transição de fase ou um ponto crítico manifesta-se como uma singularidade na energia livre a qual é observada quando se toma o limite termodinâmico. O cálculo da energia livre do modelo de Ising realizado por Onsager mostrou explicitamente, pela primeira vez, essa propriedade [18, 19]. Isso revela uma característica importante da área de transições de fase e fenômenos críticos: o estudo de modelos simples com comportamento complexo. Não se pode saber a priori o comportamento será complexo ou não. O importante é que modelos simples podem ter comportamento complexo. O exemplo fundamental de comportamento complexo é a quebra espontânea de simetria.

Antes de Onsager as transições de fase foram estudadas do ponto de vista teórico através de teorias aproximadas como a teoria de van der Waals para a transição líquido-vapor, a teoria de Bragg-Williams para a transição ordem-desordem em ligas metálicas e a teoria de Weiss para o ferromagnetismo. Essas teorias clássicas ou de **campo médio**

podem ser vistas de forma unificada através da teoria de Landau [7]. Desvios dos resultados clássicos foram observados experimentalmente e obtidos teoricamente através da técnica de expansão em séries introduzidas por Domb e outros [16]. Em particular os expoentes críticos determinados por essa técnica e pelas soluções exatas diferem dos resultados clássicos. Entretanto, as teorias clássicas possuem uma consistência própria.

A conciliação entre as teorias clássicas e os resultados exatos foi alcançado por K. Wilson com o método de grupo de renormalização baseado na idéia de invariância de escala, introduzida por Widom e Kadanoff, e no conceito de universalidade [20]. Ao redor de um ponto crítico, sistemas experimentais ou modelos teóricos possuem comportamento universal que está relacionado com a simetria do sistema e que depende de poucos parâmetros, entre eles a dimensionalidade do sistema e do parâmetro de ordem. [21, 16]

2.2.1 Transição de fase

Uma transição de fase é marcada por uma singularidade em um potencial termodinâmico tal como a energia livre. Se existe uma descontinuidade finita em uma ou mais das primeiras derivadas do potencial termodinâmico apropriado, a transição é dita de primeira ordem. No caso de um fluído composto, o potencial termodinâmico representado pela energia livre de Gibbs, G , é:

$$G = -ST + VP + \sum_n \mu_n N_n, \quad (2.4)$$

onde S é a entropia, T a temperatura, V o volume, P a pressão, μ_n e N_n são o potencial químico e o número de moles correspondentes das n substâncias respectivamente. Supondo que o potencial químico de todas as substâncias sejam muito parecidos,

podemos aproximar a equação 2.4 e já reescrevendo em termos dos parâmetros molares a energia livre molar de Gibbs

$$g = -sT + vP + \mu, \quad (2.5)$$

sendo v o volume molar e s a entropia molar, que na forma diferencial é

$$dg = -sdT + vdP, \quad (2.6)$$

onde concluímos que

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v. \quad (2.7)$$

A descontinuidade nas derivadas de primeira ordem da função de Gibbs, caracteriza uma transição de fase como de **primeira ordem**, ou seja, variações abruptas de entropia e volume durante a transição de fase. Um salto na entropia implica que a transição é associada a um calor latente l , pois $l = T\Delta s$. Por outro lado, se as primeiras derivadas são contínuas mas as segundas derivadas são descontínuas ou infinitas, a transição é denominada de **ordem superior**[§], **contínua ou crítica**. Assim sendo, mudanças de fase de primeira ordem são geralmente definidas como aquelas que envolvem um calor latente não nulo, e todas as outras mudanças de fases com $l = 0$ ($\Delta s = 0$ e $\Delta v = 0$) são consideradas contínuas. O fato do calor latente ser nulo num ponto crítico não assegura que o calor específico da amostra mude suavemente com a temperatura, ou mesmo seja finito. De fato, o calor específico a volume constante, C_v , frequentemente diverge nas vizinhanças de T_c tal que $C_v \propto |T - T_c|^{-\xi}$, com $\xi > 0$ [22, 3]. O número ξ é chamado

[§]O termo transição de fase de segunda ordem, usado como sinônimo de transição de fase contínua, é devido à classificação original de Ehrenfest (primeira, segunda, terceira,...). Este reconhece essencialmente as descontinuidades nas derivadas termodinâmicas, e não as divergências.

de **expoente crítico** e é um dos parâmetros que descrevem comportamento singular de quantidades relevantes na transição de fase continua. Além disto, numa transição de fase induzida por temperatura, a fase correspondente à maior temperatura é menos ordenada enquanto que a fase relacionada à menor temperatura é a mais ordenada.

Um modo de descrever a variação de um parâmetro que muda na transição de fase e definir um parâmetro de ordem que é zero na fase isotrópica e não nulo na fase de maior ordem. Um parâmetro de ordem orientacional é uma escolha apropriada para a transição $N - I$, sendo zero na fase I e diferente de zero na fase N . Se o parâmetro de ordem apresenta uma descontinuidade na temperatura de transição, a mudança de fase é dita de primeira ordem. Do contrário, designamos por transição continua os casos em que a curva do parâmetro de ordem na transição ocorre de forma suave.

De sorte que há uma significativa diferença entre um fluido isotrópico a alta temperatura e uma fase líquido cristalina, em praticamente todas as propriedades macroscópicas. Assim, qualquer anisotropia de propriedades físicas como a susceptibilidade magnética, o índice de refração ou a permissividade dielétrica podem ser parâmetros de ordem adequados. Neste trabalho usaremos a birrefringência não linear $\Delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$. Nesse sentido temos então que

$$\Delta\gamma \propto |T - T_c|^{-\xi}, \quad (2.8)$$

essa lei de potência se aproxima de zero na T_c e é demonstrada em teorias como a de campo médio. O expoente crítico ξ indica a classe de universalidade do comportamento crítico: $\frac{1}{2}$ para um ponto crítico, $\frac{1}{4}$ de um ponto tricrítico e 0,325 para uma classe de universalidade 3d Ising.

Devido à inacessibilidade experimental para a região mais próxima a temperatura da transição de segunda ordem virtual, T^* , há uma divergência na classe de universalidade atribuída à transição $N - I$ por diferentes autores [4].

2.2.2 Fenômenos críticos

O termo fenômeno crítico refere-se às propriedades do sistema perto da temperatura crítica T_c de uma transição de fase de segunda ordem ou perto do ponto crítico.

O ponto crítico é o ponto onde o parâmetro de ordem se anula para uma nova fase. A medida que esse ponto começa a ser alcançado, o sistema começa a ajustar seu ordenamento em escala mesoscópica. Estes ajustes aparecem em forma de flutuações nas propriedades físicas as quais tornam-se muito grandes nas proximidades do ponto crítico. Pode ocorrer contudo que o parâmetro de ordem tenda a zero de forma descontínua, não havendo mais ordem de longo alcance. Todavia, de outra forma, poderá haver não só ordem de curto alcance mas também uma coexistência dinâmica de várias fases. A junção dessas fases no diagrama de fase é dada por um ponto denominado **multicrítico**, que podem ser classificados entre pontos tricrítico[¶], bicrítico^{||}, tetracrítico^{**}, Lifshitz^{††} entre outros. Dependendo dos valores envolvidos no Hamiltoniano o sistema pode vir a apresentar outro ponto multicrítico diferente dos citados [21].

A figura 2.5 mostra uma simulação por automato celular de um sistema consti-

[¶]Separa no diagrama de fase uma linha de transição de primeira ordem de uma linha de segunda ordem.

^{||}Une uma linha de primeira ordem a uma de segunda ordem.

^{**}Este ponto une duas linhas de segunda ordem.

^{††}Separa duas linhas de segunda ordem com junção a uma de primeira ordem.

tuído de uma rede bidimensional de células que assumem um certo valor de energia baseado no modelo de Ising. A sequência do diagrama pode ser interpretada como representando a aproximação para o ponto crítico por temperaturas baixas. Então 2.5(a) representa um estado completamente ordenado para $T = 0$ enquanto que em 2.5(b) a temperatura dessa rede de células é aproximadamente $\frac{1}{4}T_c$. Notamos que relativamente poucas células começam a entrar em um estado desordenado, este fato é característico da monotonia deste modelo. Em 2.5(c) temos que $T \simeq \frac{1}{2}T_c$ e um grande número de elementos já moveu sua orientação. Em 2.5(d) a temperatura está muito próxima de T_c , e já é possível perceber que a transformação no estado desorientado de pequenos grupos, formando pequenas "ilhas". Em 2.5(e) e mais ainda em 2.5(f) existe uma correlação entre estas ilhas formando assim o comportamento da criticalidade [21].

2.3 Óptica não linear

Fenômenos ópticos não lineares são ditos assim no sentido de que eles ocorrem quando a resposta de um meio material submetido a um campo eletromagnético depende não linearmente com a intensidade do campo. Uma fonte de luz suficientemente intensa para causar uma não linearidade em um material é o **laser**[‡] [23, 24].

2.3.1 Processos não lineares de terceira ordem

A interação entre a luz e a matéria é entendida com base nas equações de Maxwell para um campo eletromagnético que no sistema internacional de unidades são escritas

[‡]Do inglês - light amplification by stimulated emission of radiation.

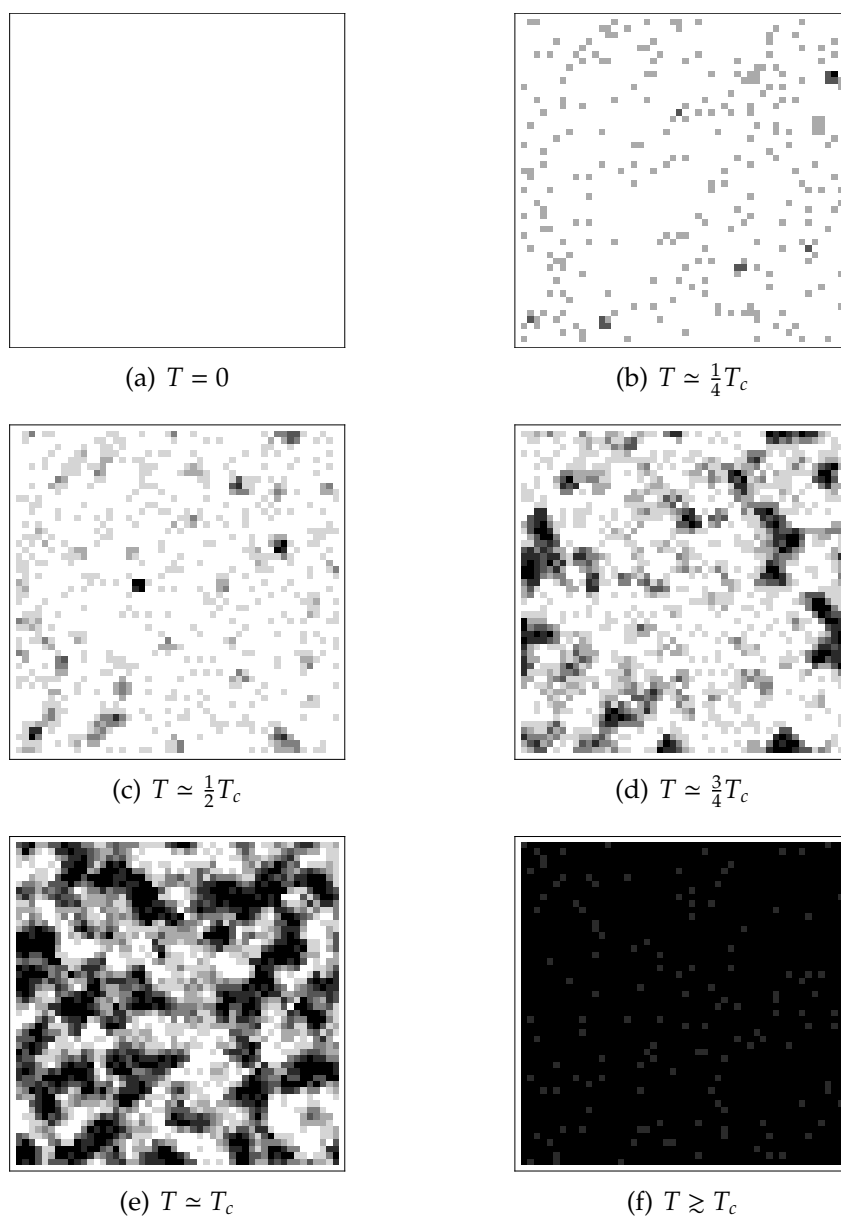


Figura 2.5: Indicação esquemática da transição nemática-isotrópica, construída através de uma simulação computacional baseada no modelo bidimensional de Ising.

da seguinte forma

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_e, \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J}_e \quad (2.11)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0, \quad (2.12)$$

sendo que as relações constitutivas são dadas por

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.13)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}, \quad (2.14)$$

onde \vec{P} é a polarização induzida, \vec{E} é o campo elétrico, \vec{H} é o campo magnético, \vec{B} é a densidade de fluxo magnético, \vec{D} é a densidade de fluxo elétrico, \vec{M} é o momento de indução magnética e ε_0 e μ_0 são a permissividade e a permeabilidade no vácuo respectivamente [25]. Em muitos materiais $\vec{M} = 0$. Neste caso, tomando o rotacional da equação 2.12 obtemos

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{B}) \\ \nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}), \\ \nabla^2 \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \\ \nabla^2 \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial^2 (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P})}{\partial t^2} \\ \nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

A equação de onda que se propaga em um material é

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}, \quad (2.16)$$

sendo n_0 o índice de refração linear do material e a velocidade da luz, c , definida como:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}. \quad (2.17)$$

A polarização induzida \vec{P} de um meio em um campo elétrico \vec{E} pode ser expressa como uma série de potência em \vec{E}

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots, \quad (2.18)$$

onde $\chi^{(m)}$ representa a susceptibilidade de m -ésima ordem. Na óptica linear, a polarização depende linearmente com o campo aplicado, o que significa que somente $\vec{P}^{(1)}$ é considerado. $\chi^{(1)}$ descreve uma interação linear da luz com o material. $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são susceptibilidade de segunda e terceira ordem respectivamente. Porém somente $\chi^{(3)}$ é responsável pelo surgimento de efeitos como índice de refração não linear ou absorção de dois fótons [26]. Assumindo que uma luz monocromática se propague ao longo do eixo z dentro do material, então o campo elétrico pode ser expresso como

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}(\vec{r}, t) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \\ \vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}(\vec{r}, t) e^{i(kz - \omega t)}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde temos de forma separada a amplitude do campo elétrico variando vagarosamente do termo da fase oscilando rapidamente $e^{i(kz - \omega t)}$. Da mesma forma podemos descrever a polarização induzida

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t) &= \vec{P}^{(m)}(\vec{r}, t) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \\ \vec{P}(\vec{r}, t) &= \vec{P}^{(m)}(\vec{r}, t) e^{i(kz - \omega t)}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Aqui devemos considerar um simples, mas importante, caso onde o efeito da polarização não linear se manifesta no índice de refração. Nesse caso, o número de ordem, m ,

assume o valor 3, sendo assim, uma polarização não linear de terceira ordem proporcional ao campo elétrico [27].

$$\vec{P}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^3 |E^2| \vec{E}, \quad (2.21)$$

onde χ^3 é a susceptibilidade não linear de terceira ordem. Substituindo 2.21 em 2.15 podemos escreve-la da seguinte maneira

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu' \varepsilon' \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (2.22)$$

onde

$$\mu' \varepsilon' = \mu \varepsilon + \mu_0 \chi^{(3)} |E^2|. \quad (2.23)$$

A equação 2.23 nos permite definir uma constante dielétrica óptica efetiva, ε' , dada por

$$\varepsilon' = \varepsilon + \chi^{(3)} |E^2|, \quad (2.24)$$

onde consideramos que $\mu' = \mu = \mu_0^*$. O índice de refração efetivo, n , pode ser escrito como

$$n^2 = \frac{\mu' \varepsilon'}{\mu_0 \varepsilon_0} = n_0^2 + \frac{\chi^{(3)}}{\varepsilon_0} |E^2|, \quad (2.25)$$

Para um caso típico em que $\frac{\chi^{(3)}}{\varepsilon_0} |E^2| \ll n_0^2$, podemos aproximar n obtendo

$$n(E) \simeq n_0 + n_2 |E^2|, \quad (2.26)$$

com $n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{2\varepsilon_0 n_0}$, ou, em uma representação na intensidade, podemos reescrevê-la como

$$n(I) \simeq n_0 + \gamma I, \quad (2.27)$$

*Somente para materiais não magnéticos

sendo que γ é o **índice de refração não linear**, e é um dos parâmetros obtidos no experimento de Z-scan.

Outra variável determinada por esta técnica é o coeficiente de absorção não linear [28]. De forma geral o coeficiente de absorção efetivo, $\alpha(I)$ é dado pela soma das absorções linear, α_0 , e não linear

$$\alpha(I) \simeq \alpha_0 + \beta I, \quad (2.28)$$

sendo que β é o **coeficiente de absorção não linear** para o caso de absorção de dois fótons. A partir disso, vamos agora encontrar as equações fundamentais da técnica de Z-scan e como elas se relacionam com β e γ .

2.3.2 Parâmetros ópticos não lineares obtidos por meio de Z-scan

Supondo uma amostra cuja espessura é muito menor que o comprimento de Rayleigh, definido na seção 2.3.3, a variação do raio do feixe dentro da amostra devido ou a difração ou ao índice de refração não linear pode ser desprezada. Esta aproximação é chamada de "aproximação da amostra fina". Baseado nisso, substituindo as equações 2.19 e 2.20 em 2.16 podemos escreve-la como [29]

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) e^{i(kz - \omega t)} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t) e^{i(kz - \omega t)}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t) e^{i(kz - \omega t)}}{\partial t^2}, \quad (2.29) \\ \left(\frac{\nabla^2 \vec{E}}{\partial z^2} + 2ik \frac{\nabla \vec{E}}{\partial z} - k^2 \vec{E} \right) - \frac{n_0^2}{c^2} \left(\frac{\nabla^2 \vec{E}}{\partial t^2} + 2i\omega \frac{\nabla \vec{E}}{\partial t} - \omega^2 \vec{E} \right) &= \mu_0 \left(\frac{\nabla^2 \vec{P}^{(3)}}{\partial t^2} + 2i\omega \frac{\nabla \vec{P}^{(3)}}{\partial t} - \omega^2 \vec{P}^{(3)} \right). \end{aligned}$$

Desde que taxa de variação de $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e $\vec{P}(\vec{r}, t)$ na direção z e no tempo forem ambas muito menor que k e ω respectivamente, as derivadas com relação a posição e ao tempo podem ser desprezadas. Esta aproximação é chamada de "aproximação do envelope

variando vagarosamente[†]:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \ll 2ik \frac{\partial \vec{E}}{\partial z}, \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \ll 2i\omega \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{P}^{(3)}}{\partial t^2} \ll 2i\omega \frac{\partial \vec{P}^{(3)}}{\partial t}. \quad (2.32)$$

Assim, desde que os efeitos não lineares sejam muito pequenos, podemos também ignorar a derivada da polarização [30]. As equações 2.30, 2.31 e 2.32 podem ser usadas para reescrever a equação 2.29

$$2ik \frac{\nabla \vec{E}'}{\partial z'} + \frac{n_0^2}{c^2} 2i\omega \frac{\nabla \vec{E}'}{\partial t'} = -\mu_0 \omega^2 P^{(3)}, \quad (2.33)$$

onde coordenadas foram transformadas através da seguinte relação

$$z' = z - \frac{c}{n_0} t, \quad (2.34)$$

$$t' = t. \quad (2.35)$$

A equação 2.33 pode ser simplificada para

$$\frac{\partial \vec{E}'}{\partial z'} = -\frac{\mu_0 \omega^2}{2ik} \vec{P}^{(3)}. \quad (2.36)$$

Considerando apenas os termos de terceira ordem, substituindo 2.21 em 2.36 podemos reescreve-la como

$$\frac{\partial \vec{E}'}{\partial z'} = -\frac{\mu_0 \omega^2 \epsilon_0 \chi^{(3)}}{2ik} \vec{E}^3 = \frac{\omega^2 \chi^{(3)}}{2ic^2 k} \vec{E}^3. \quad (2.37)$$

O campo elétrico complexo pode ser separado em uma parte referente a amplitude e outra correspondente a fase

$$E = E_0 e^{i\Phi}. \quad (2.38)$$

[†]Do inglês - SVEA - *slowly varying envelope approximation*

A intensidade, I , é definida como

$$I = \frac{n_0 c \varepsilon_0}{2} |\vec{E}|^2. \quad (2.39)$$

$\chi^{(3)}$ pode ser separado em uma parte real e imaginária

$$\chi^{(3)} = \chi_{Re}^{(3)} + i\chi_{Im}^{(3)}. \quad (2.40)$$

Com as equações 2.38, 2.39 e 2.40 reescrevemos a equação 2.37 como duas seguintes expressões[‡]

$$\frac{\partial I}{\partial z'} = - \left[\frac{\omega}{2n_0 c} \chi_{Im}^{(1)} \right] I - \left[\frac{\omega \chi_{Im}^{(3)}}{n_0^2 c^2 \varepsilon_0} \right] I^2 \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial I}{\partial z'} = - \left[\frac{k}{2n_0 c^2} \chi_{Im}^{(1)} \right] I - \left[\frac{k \chi_{Im}^{(3)}}{n_0^2 c \varepsilon_0} \right] I^2 = -\alpha_0 I - \beta I^2, \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z'} = \frac{\omega \chi_{Re}^{(3)}}{2n_0^2 c^2 \varepsilon_0} I = \frac{k \chi_{Re}^{(3)}}{2n_0^2 c \varepsilon_0} I = k\gamma I, \quad (2.43)$$

sendo $k = \omega/c$; β é o coeficiente de absorção de dois fótons e γ é o índice de refração não linear[§], que se relacionam com a susceptibilidade não linear de terceira ordem da seguinte maneira

$$\gamma = \frac{\chi_{Re}^{(3)}}{2n_0^2 c \varepsilon_0}, \quad (2.44)$$

$$\beta = \frac{\omega \chi_{Im}^{(3)}}{n_0^2 c^2 \varepsilon_0}. \quad (2.45)$$

As unidades no sistema internacional para γ é m^2/W enquanto que β é expresso em m/W . As equações 2.42 e 2.43 descrevem os efeitos de absorção não linear e efeito Kerr

[‡]Consideramos também o caso em que a absorção linear é grande. Portanto é necessário considerar a atenuação da intensidade dentro da amostra, por isso iremos acrescentar o termo linear da susceptibilidade, $\chi^{(1)}$.

[§]O índice de refração não linear é usualmente representado por γ ou n_2 . sendo a primeira nomenclatura mais usada quando o índice de refração efetivo tem uma representação na intensidade e a segunda no campo elétrico. A relação entre as duas é $n(E) = \frac{1}{2} n_0 c \varepsilon_0 n(I)$ [31].

óptico de um material sujeito a luz de um laser, e são as equações fundamentais da técnica de Z-scan [32, 33, 29].

2.3.3 Medida da não linearidade por meio da técnica de Z-scan

Z-scan[¶] é uma técnica simples e poderosa que usa um único feixe de luz para medir tanto o índice de refração não linear como o coeficiente de absorção não linear de um meio [34]. Nesta seção são descritos os aspectos teóricos do experimento de Z-scan. Algumas aproximações feitas durante a descrição são de que a variação da transmitância é linear em relação a intensidade e que a intensidade não varia com o tempo.

Neste trabalho utilizamos essa técnica para o estudo dos cristais líquidos descritos nas seções 3.2.1 e 3.2.2.

Perfil espacial do Feixe

Dependendo da configuração do laser, há uma família de modos Hermite-Gauss que podem ser emitidos, denominados modos TEM_{nm}^{||}. Suas distribuições de campo elétrico são, essencialmente, dada pelo produto de uma função Gaussiana e um polinômio de Hermite [35]

$$E_{nm}(x, y, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} H_n \left(\sqrt{2} \frac{x}{\omega(z)} e^{-\frac{x^2}{\omega^2(z)}} \right) H_m \left(\sqrt{2} \frac{y}{\omega(z)} e^{-\frac{y^2}{\omega^2(z)}} \right) e^{i \left(\frac{k(x^2+y^2)}{2R(z)} - kz + (1+n+m) \tan^{-1} \frac{z}{z_0} \right)} \quad (2.46)$$

[¶]Também conhecida como técnica de Varredura-z.

^{||}Modo transversal eletromagnético no primeiro harmônico.

onde H_j ($j = m, n$) é o polinômio de Hermite. Os índices n e m determinam a forma do perfil no eixo x e y , respectivamente. E ainda temos que

$$k = 2\pi/\lambda, \quad (2.47)$$

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (2.48)$$

$$R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2} \right) \quad (2.49)$$

$$z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda = b/2, \quad (2.50)$$

$$\Omega \simeq \lambda/2\pi\omega_0, \quad (2.51)$$

são respectivamente o número de onda, o raio do feixe, o raio de curvatura da frente de onda, o comprimento de Rayleigh e a divergência de feixe que indica a dispersão do feixe para $z \gg z_0$. Todos esses fatores estão representados na figura 2.6. b , em uma literatura mais antiga, é chamado de parâmetro confocal. A técnica de Z-scan utiliza um feixe em $\text{TEM}_{n=0,m=0}$, ou seja, em modo de oscilação fundamental com perfil gaussiano. Os perfis longitudinal e transversal, para esse tipo de feixe, estão representados nas figuras 2.7(b) e 2.7(a). O campo $E(z, r)$ com simetria radial**, largura $2\omega_0$ e que se propaga na direção $+z$ é então escrito dessa forma

$$E(z, r) = E_0(z=0, r=0) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} - ikz + i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \right]. \quad (2.52)$$

A intensidade do feixe, a qual é $I = \frac{1}{2}n_0\varepsilon_0c|E(z, r)|^2$ pode ser escrita com o auxílio da equação 2.52 como,

$$I(z, r) = I_0(z=0, r=0) \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} \exp \left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right]. \quad (2.53)$$

**Lembrando que $r = \sqrt{x^2 + y^2}$

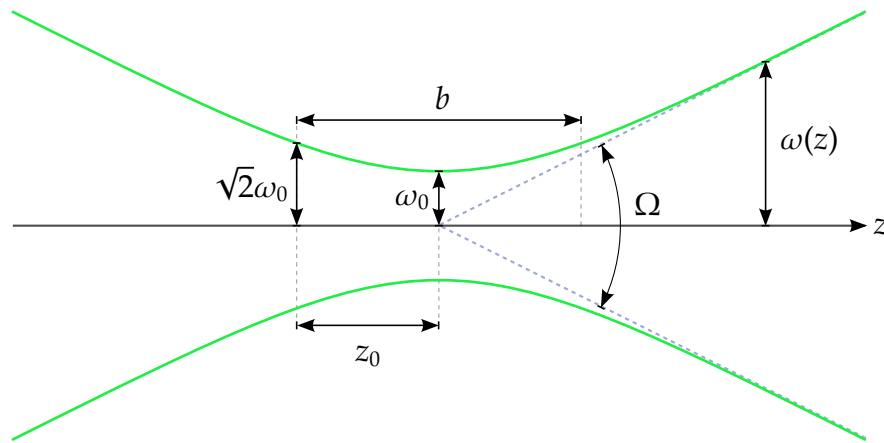


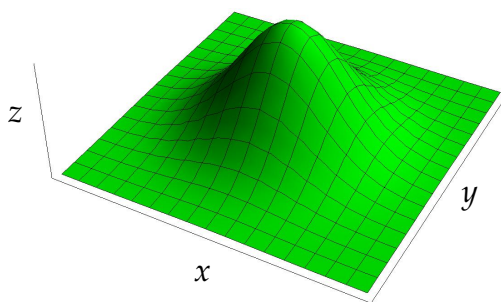
Figura 2.6: Feixe gaussiano de largura $\omega(z)$ como função da distância no eixo z . ω_0 : raio do feixe em $z = 0$; b : parâmetro confocal; z_0 : comprimento de Rayleigh; Ω : divergência do feixe

Por sua vez, a potência transmitida P_T por uma íris de raio r_a será dada pela expressão

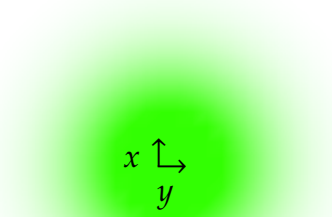
[32]

$$P_T(z) = 2\pi \int_0^{r_a} I(z, r) r dr = P_0 \left(1 - e^{-\frac{2r_a^2}{w(z)}} \right), \quad (2.54)$$

sendo $P_0 = I_0(z, r)\pi\omega_0^2/2$ a potência total ($r_a \rightarrow \infty$) do feixe.



(a) Perfil de um feixe gaussiano propagando no eixo z .



(b) Perfil de um feixe gaussiano TEM_{00} visto por um anteparo.

Figura 2.7: Perfil espacial de um feixe gaussiano.

Descrição teórica

Quando um feixe gaussiano se propaga ao longo do eixo z dentro do material, como descrito na seção 2.3.1, com as aproximações de que a amostra é muito fina^{††} e que a frequência do pacote de onda varie muito pouco, a diferença de fase do feixe pode ser reescrita como [36]

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z'} = \gamma k I,$$

e a diferença na intensidade é dada por

$$\frac{\partial I}{\partial z'} = -\alpha_0 I - \beta I^2,$$

onde z' é a distância de propagação no material. Na maioria dos materiais que exibem um grande valor de γ de origem eletrônica, a não linearidade é devida a ressonância de dois fótons. Neste caso devemos incluir a absorção linear α_0 , para adequar a atenuação da intensidade dentro da amostra. Integrando a equação 2.42 de 0 a r temos a seguinte equação [32]

$$I_s(z, r) = \frac{I(z, r)e^{-\alpha_0 L}}{1 + \beta I(z, r)L_{ef}}, \quad (2.55)$$

onde

$$L_{ef} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}, \quad (2.56)$$

representa a espessura efetiva da amostra. Integrando a equação 2.43, obtemos

$$\Phi(z, r) = \frac{k\gamma}{\beta} \ln[1 + \beta I(z, r)L_{ef}]. \quad (2.57)$$

^{††}Quando a espessura da amostra é muito menor do que z_0

Por meio de uma expansão em series de Taylor podemos ver que em primeira aproximação Φ não depende de β . Dado que pela expansão, na equação 2.57, o fator logarítmico retém apenas o termo linear na intensidade, logo obtemos a expressão

$$\Phi = k\gamma I_0 L_{ef}. \quad (2.58)$$

A amplitude do campo no plano de saída da amostra é proporcional à raiz quadrada da intensidade na equação 2.43 e depende de β . Combinando 2.55 e 2.57 e considerando a aproximação de que Φ e $\beta I(z, r)L_{ef}$ são pequenos, obtemos o campo elétrico na saída da amostra

$$E_s(z, r) = E(z, r)e^{-\alpha L/2}(1 + \beta I(z, r)L_{ef})e^{(ik\gamma/\beta - 1/2)L}, \quad (2.59)$$

que pode ser interpretado como a superposição de dois campos gaussianos com diferença de fase $ik\gamma/\beta - 1/2$: um campo inicial e outro gerado pela não linearidade. A partir do feixe transmitido podemos calcular a intensidade incidente sobre o anteparo. Uma forma de fazê-lo é empregando o princípio de Huygens para propagar o campo transmitido pela amostra até o anteparo. Tal propagação para o campo distante pode ser feita por uma integral de Kirchoff-Fraunhofer, a qual no caso de um sistema com simetria radial se reduz a uma transformada de Hankel de ordem zero, mas para $|\beta I(z, r)L_{ef}| < 1$, expandindo em série binomial de potência de $\beta I(z, r)L_{ef}$, a equação 2.59 pode ser expressa como uma soma infinita de feixes gaussianos [32, 37]

$$E_s = E(z, r)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\beta I(z, r)L_{ef})^m}{m!} \left[\prod_{n=0}^{m-1} (ik\gamma/\beta - \frac{1}{2} - n + 1) \right], \quad (2.60)$$

onde o perfil gaussiano está implícito em $I(z, r)$ e $E(z, r)$. Cada feixe pode agora ser simplesmente propagado até a abertura onde será somado novamente para reconstruir

o campo. Quando incluímos a curvatura do feixe na posição do foco, produzimos o padrão da resultante do campo elétrico na abertura como

$$E_a(r) = E(z, r = 0)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(i\Phi(z))^m}{m!} \prod_{n=0}^m \left(1 + i(2n-1) \frac{\beta}{2k\gamma}\right) \frac{\omega_{m_0}}{\omega_m} e^{\left(-\frac{r^2}{\omega_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right)}, \quad (2.61)$$

Definindo d como a distância de propagação no espaço livre da amostra até o plano da abertura e $g = 1 + d/R(z)$, os parâmetros expressos na equação 2.61 são

$$\omega_{m_0}^2 = \frac{\omega^2(z)}{2m+1}, \quad (2.62)$$

$$d_m = \frac{k\omega_{m_0}^2}{2}, \quad (2.63)$$

$$\omega_m^2 = \omega_{m_0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}\right), \quad (2.64)$$

$$R_m = d \left(1 + \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2}\right)^{-1}, \quad (2.65)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left(\frac{d/d_m}{g}\right). \quad (2.66)$$

A transmitância do feixe, principal sinal da técnica de Z-scan é dada por

$$T_N^c(z) = \frac{2\pi \int_0^a |E_a(r)|^2 r dr}{\left(1 - e^{-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2}}\right) \left(\frac{\pi\omega_0^2 I_0}{2}\right)}, \quad (2.67)$$

Substituindo 2.61 em 2.67 temos que a variação da transmitância normalizada (T_N) é

$$T_N^c(z) \cong 1 + \frac{4 \left(\frac{z}{z_0}\right) \Phi}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]} - \frac{2 \left[3 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \Theta}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}, \quad (2.68)$$

sendo

$$\Theta = \beta I_0 L_{ef} / 2, \quad (2.69)$$

que representa a fração de potência absorvida por processos de dois fótons. A equação 2.68 é a equação de ajuste dos pontos experimentais obtidos na técnica de Z-scan representada pela figura 3.1 no capítulo 3.

A potência detectada pode ser calculada integrando a intensidade dada pela equação 2.55# sobre um plano infinito

$$T_N^o(z) = \frac{4\pi \int_0^\infty I_s(z, r) r dr}{4\pi \int_0^\infty I(z, r) r dr}, \quad (2.70)$$

Substituindo 2.55 em 2.70, temos a transmitância normalizada

$$T_N^o(z) = \frac{\ln \left[1 + \frac{\beta I_0 L_{ef}}{1 + \frac{z}{z_0}} \right]}{\frac{\beta I_0 L_{ef}}{1 + \frac{z}{z_0}}} \cong 1 + \frac{\Theta}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]}. \quad (2.71)$$

A equação 2.71 é a equação de ajuste para técnica de Z-scan aos valores da transmitância obtidos através de medidas como a representada na figura 3.2 no capítulo 3.

Na avaliação do perfil do feixe, em que medimos a potência total transmitida em função da posição de uma lâmina que eclipsa o feixe (fig. 3.3). esta potência pode ser calcula a partir de 2.54

$$P_T(x', z) = P_0 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\omega(z)} \int_\infty^{x'} \exp \left[-2 \frac{x'^2}{\omega^2(z)} \right], \quad (2.72)$$

onde x' é a posição da lâmina. Derivando a curva forma pelos pontos obtidos em relação a x' teremos como resultado o perfil do feixe. Realizando este mesmo procedimento para vários valores de z obtemos a função $\omega(z)$. Assim com as equações 2.48 e 2.50 obtemos os valores de ω_0 e z_0 [38].

#Sem considerar a propagação no espaço livre

Capítulo 3

Aspéctos experimentais

3.1 Técnica experimental de Z-scan

3.1.1 Descrição experimental

Em um meio cujo índice de refração e a absorção não linear são definidos por:

$$n(I) \simeq n_0 + \gamma I$$

e

$$\alpha(I) \simeq \alpha_0 + \beta I,$$

fica claro que a intensidade de um laser irá produzir uma alteração do índice de refração e absorção total, em uma variação que segue o perfil espacial do feixe, dado pela coordenada r . O efeito induzido por um feixe com perfil espacial gaussiano é o de formar uma lente na qual a luz tende a se auto focalizar ou desfocalizar, dependendo se γ é positivo ou negativo [34, 32, 37].

As figuras 3.1 e 3.2 ilustram esquematicamente a montagem experimental da técnica de Z-scan para se obter o índice de refração e absorção não linear respectivamente. Um feixe laser na direção de propagação z é focalizado no plano $z = 0$. A amostra é

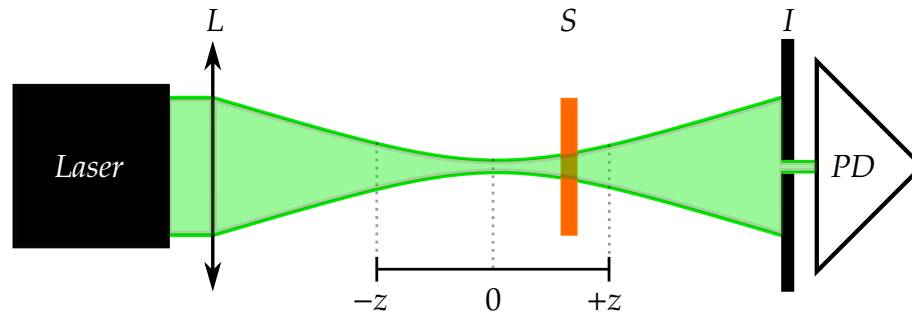


Figura 3.1: Esquema da Técnica de Z-scan na configuração para obter o índice de refração não linear (íris fechada). L , lente; S , amostra; I , íris e PD , fotodetector

deslocada ao longo do eixo z , varrendo a região focal do feixe, de $z < 0$ a $z > 0$. A princípio, a amostra deve ter uma espessura muito pequena comparada com z_0 . Neste caso a lente induzida pode ser considerada em primeira aproximação como uma lente fina, cuja distância focal equivalente depende da posição da amostra em relação ao plano focal e cujo efeito é o de focalizar ou desfocalizar ainda mais o feixe, dependendo do sinal de γ fazendo passar mais ou menos luz pela íris na figura 3.1. O que se mede na técnica de Z-scan é a potência transmitida, $P(z)$ dada pela equação 2.54, através da abertura da íris como uma função da posição da amostra. O resultado de uma medida, porém, se expressa em termos da transmitância normalizada, $T(z)$, definida como a razão entre $P(z)$ e a potência transmitida com a amostra longe do foco*, onde a intensidade é suficientemente pequena como para desprezar qualquer efeito não linear [32, 37]

$$T(z) = \frac{P(z)}{P(|z| \gg z_0)}. \quad (3.1)$$

Na figura 3.1 podemos observar a representação da técnica para obter o índice de refração não linear. No caso em que $\gamma > 0$, ou seja, a lente induzida é convergente

*vide figura 2.6

temos o seguinte comportamento experimental: começando a varredura longe do foco, $z \ll -z_0$, onde a não linearidade é fraca, a intensidade transmitida depois da íris permanece relativamente constante, portanto $T(z) = 1$. À medida que a amostra se aproxima do plano focal do feixe incidente, o efeito de auto-focalização se torna mais forte e, conseqüentemente, o efeito de lente induzida na amostra. Uma lente convergente colocada antes do plano focal, $z < 0$, faz com que o feixe focalize antes do plano, $z = 0$, tornando-se mais expandido na posição do diafragma. Portanto, a transmitância medida tende a diminuir. Por outro lado, uma lente convergente colocada após o foco, $z > 0$, tende a colimar o feixe, causando o aumento da transmitância média. Finalmente para $z \gg z_0$ a transmitância volta a valer 1. Disso, esperamos que a transmitância atinja um mínimo em $z < 0$ e um máximo em $z > 0$ para uma amostra com γ positivo.

Repetindo o argumento anterior para o caso de um meio com γ negativo, podemos verificar que o comportamento será exatamente o oposto, ou seja, o meio se comporta como uma lente divergente. As posições de máximo e mínimo estão em $z < 0$ e $z > 0$ respectivamente [37, 39].

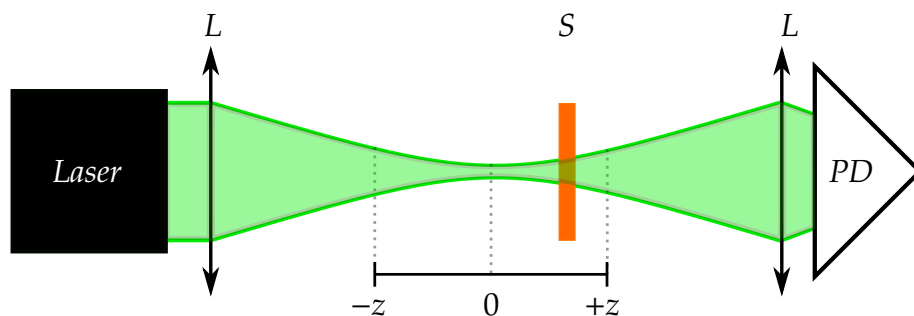


Figura 3.2: Esquema da Técnica de Z-scan na configuração para obter a absorção não linear, a íris é aberta e se introduz uma lente para focalizar o feixe no fotodetector.

Para o caso da absorção não linear no esquema da figura 3.2, o procedimento é o mesmo seguido no caso da refração. Entretanto, como temos a íris totalmente aberta[†], então perdemos a sensibilidade da relação de fase. Com isso, da mesma forma que o caso anterior, a transmitância é igual a 1 nas regiões afastadas de z_0 . Dentro da região confocal, novamente, podemos visualizar dois comportamentos.

De forma geral, nas circunstâncias em que $\beta < 0$, os elétrons do material absorvem dois fótons e em seguida relaxam por algum processo não-radioativo. Porém, longe do foco, apenas uma parcela da população é excitada, no entanto, com o aumento da intensidade, mais elétrons transitam para o estado excitado, como resultado menos luz é detectada pelo fotodetector. O perfil da curva gerado por esse processo é um vale centrado em $z = 0$. Caso o sinal obtido seja um pico centrado em $z = 0$, ou seja, $\beta > 0$, então o processo de absorção é saturado logo no começo da região confocal. Isto significa que a população de elétrons que absorveram dois fótons permanece no estado excitado. Como não há mais orbitais para serem ocupados, a luz passa pelo material sem ser absorvida. Logo na região do foco, a intensidade tende a ser máxima, gerando o perfil de pico para a curva obtida. A absorção também aparece no experimento para se obter a refração, e o efeito disso é o de evidenciar mais o pico se β é negativo ou o vale se β for positivo [37].

Um parâmetro importante para o ajuste dos dados experimentais na técnica de Z-scan, é o valor de z_0 . Este pode ser determinado através de uma varredura no eixo x da potência integrada no fotodetector. Essa medida é feita com uma lâmina que com o

[†]Além da íris estar totalmente aberta, a montagem ainda possui uma lente que integra todo o sinal transmitido pela amostra.

tempo vai eclipsando o laser. Um esquema desse método está representado na figura 3.3.

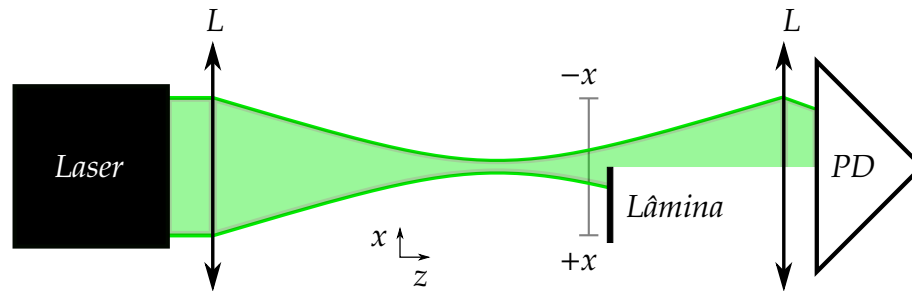


Figura 3.3: Esquema da Técnica de Z-scan na configuração para obter o comprimento de Rayleigh do feixe.

É importante reconhecer que a técnica de Z-scan é um método simples de medir uma mudança de fase do campo elétrico da luz. No campo afastado do feixe, a transmitância da íris é uma medida direta da redistribuição de intensidade induzida pela não linearidade, mas esta redistribuição é devida à mudança de fase induzida no campo próximo. Isto nos permite entender que existe uma limitação intrínseca na sensibilidade da técnica em relação a outras onde a amostra permanece fixa [30].

3.1.2 Configuração da técnica de Z-scan

A montagem da técnica segue o mesmo esquema ilustrado na seção 3.1.1. Contudo, para realizar a variação de temperatura, agregamos um forno[‡] junto ao sistema que desloca a amostra no eixo z, como ilustrado na figura 3.5. Logo, todo o conjunto, forno e amostra, eram transladados. Cada amostra era acoplada no interior do forno e isolada termicamente de forma que suas extremidades situavam-se em contato direto com as paredes do forno e somente uma pequena parte central permanecia livre para a

[‡]Forno confeccionado pelo grupo de fluidos complexos da USP.

passagem do laser.

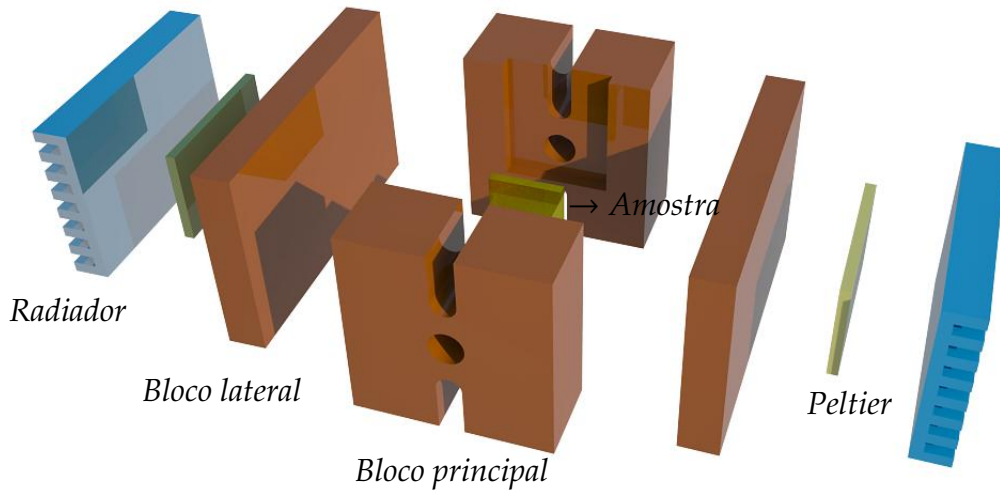


Figura 3.4: Diagrama expandido do forno utilizado.

Devido à fotoluminescência apresentada pelas amostras, fótons além dos produzidos pelo laser são observados pelo fotodetector. Como o formalismo da técnica de Z-scan prevê somente fótons emitidos pelo laser e distorcidos pela amostra, foi preciso barrar os fótons emitidos pelas moléculas de corante. Isso foi feito através do emprego de um filtro passa-banda, que permitia passar somente a linha de 532nm , ou seja somente o comprimento de onda do laser.

Outro cuidado experimental foi com relação a potência utilizada em cada amostra. Se a potência for muito elevada podem ocorrer efeitos hidrodinâmicos podendo gerar um defeito na amostra. O corante possui uma grande absorbância no comprimento de onda escolhido (vide figura 4.3). Assim quanto maior a concentração, menor foi a potência utilizada para mensurar os parâmetros ópticos não lineares. Contudo os valores dos parâmetros ópticos não lineares γ e β não devem depender da potência do laser.

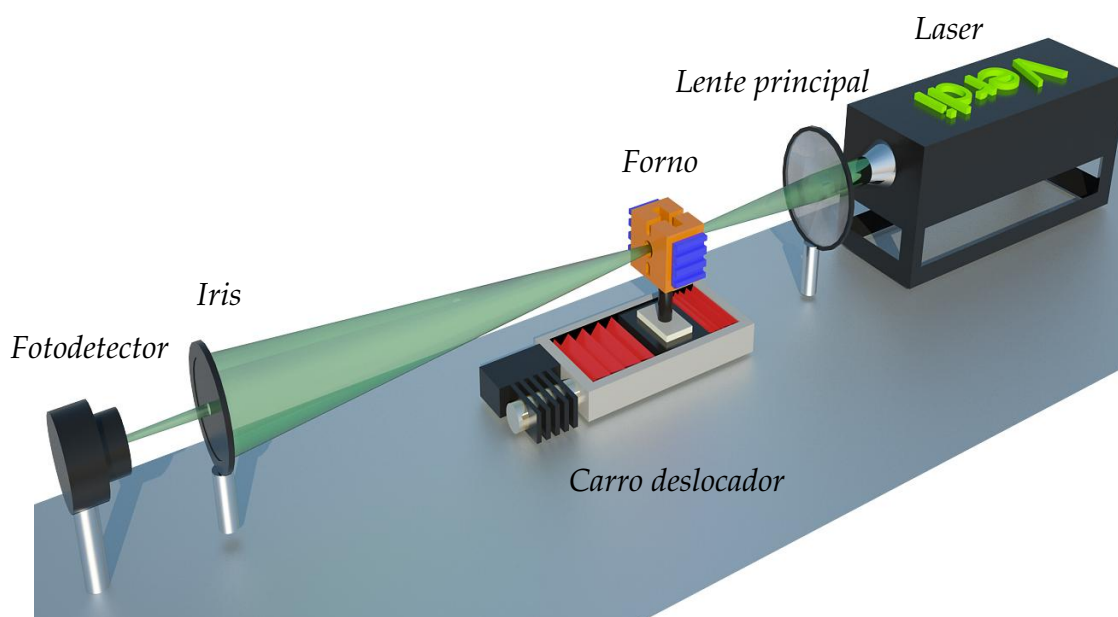


Figura 3.5: Representação esquemática do aparato utilizado na técnica de Z-scan.

Sucessivamente, cada amostra foi acondicionada no forno, de forma tal que os planos das lâminas de vidro do porta amostra ficassem perpendiculares ao feixe do laser. Depois de posicionada estabelecemos o intervalo de 8cm com o passo de 1mm para cada varredura. Para uma boa estatística, fez-se uma média de 10 medidas para cada temperatura e configuração experimental. Segundo observado, a forma da projeção do laser sobre um anteparo se torna estável dentro de um tempo de 1s , logo este foi o tempo de repouso escolhido entre cada passo no eixo z . O porta amostra é feito basicamente de vidro, que por sua vez possui baixa condutividade térmica, logo o intervalo de tempo entre as mudanças de temperatura foi de aproximadamente 10min , para que a amostra atingisse um equilíbrio térmico. Durante esse tempo de espera, o feixe de luz é interrompido, para não interferir na orientação das moléculas, fazendo com que relaxem até uma posição de mínima energia no equilíbrio térmico. Aferimos, também, se havia não linearidade perceptível, dentro do nível de potência luminosa

utilizada, na cela contendo somente PVA, e o resultado foi nulo, dentro da sensibilidade do nosso arranjo experimental.

Os dados experimentais foram coletados por um computador conectado a um osciloscópio (Tektroniks - série DPO 3012) que aferia a tensão nos fotodetetores (Thorlabs - série PPA55) gerada pelo laser (Coherent - Verdi/série V - *cw* - 532nm).

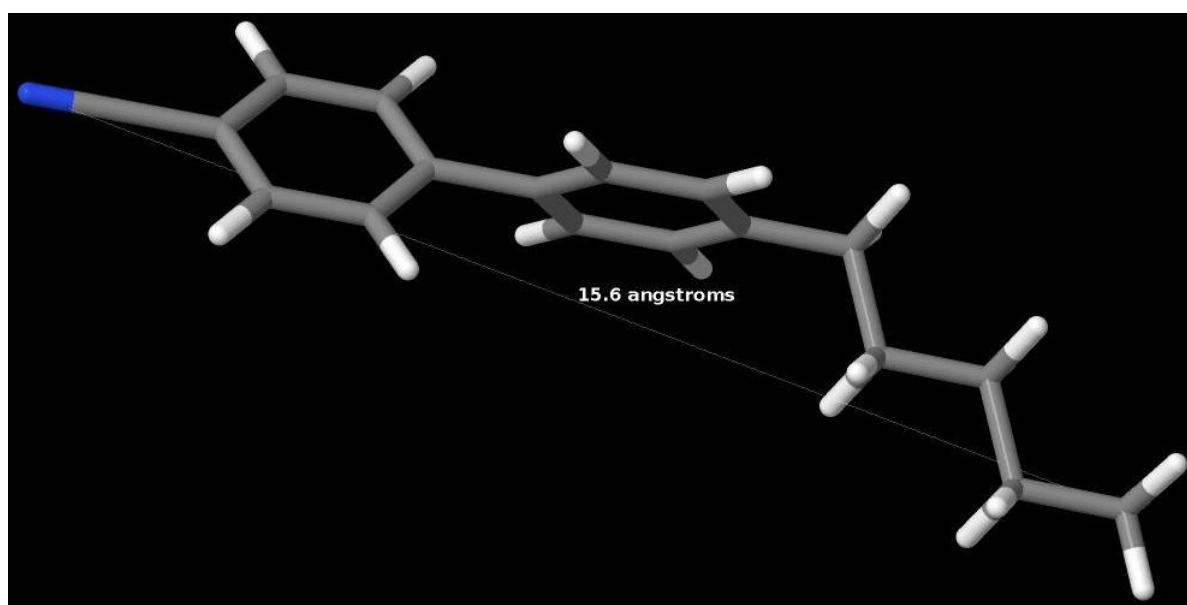
3.2 Amostras

As amostras analisadas neste trabalho são compostas da matriz líquido cristalina E7, dopada com diferentes concentrações de corante. Ao todo examinamos quatro concentrações diferentes segundo as concentrações molar de: 0%, 0,025%, 0,075%, 0,2% de corante em relação ao CL E7. A solubilidade limite está em torno de 0,25%, a partir deste valor começa a se formar corpo de fundo.

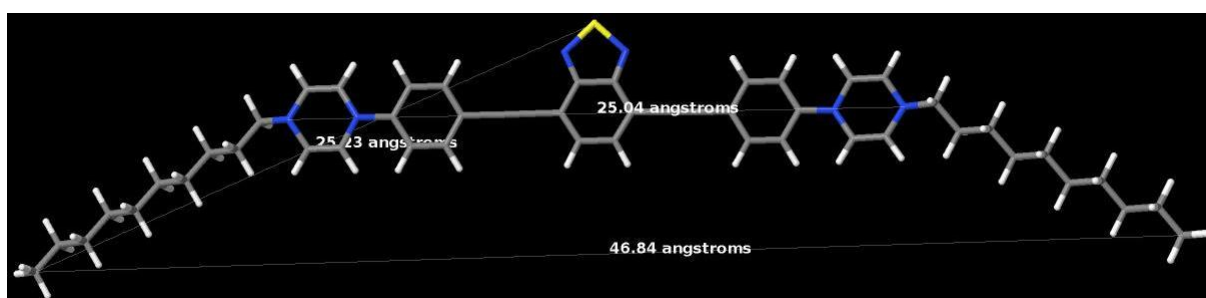
Tabela 3.1: Descrição das composições do CL E7 matriz somado a concentração molar do corante dopante das amostras analisadas.

Cristal líquido matriz + concentração molar dopante
E7 + 0,000%
E7 + 0,025%
E7 + 0,075%
E7 + 0,200%

Na figura 3.6(a) está representado teóricamente [40, 41] o tamanho característico do maior constituinte do E7 que apresenta 15.60 Å como comprimento de seu eixo maior e na figura 3.6(b) está a molécula do corante tendo 46.84 Å como extensão do seu maior eixo.



(a) Molécula de 5CB simulada através do método semi-empírico PM6



(b) Molécula de corante simulada através do método semi-empírico PM3

Figura 3.6: Comprimento característico das moléculas estudadas.

3.2.1 Cristal Líquido E7

O E7 é formado por quatro cristais líquidos nas proporções em percentagem de peso distribuídas em 51% 4-ciano-4'-*n*-pentilbifenila (5CB), 25% 4-ciano-4'-*n*-heptilbifenila (7CB), 36% 4-ciano-4'-*n*-octiloxibifenila (8OCB) e 8% 4-ciano-4-*n*-pentil-*p*-terfenila (5CT)[§] e está representado na figura 3.7.

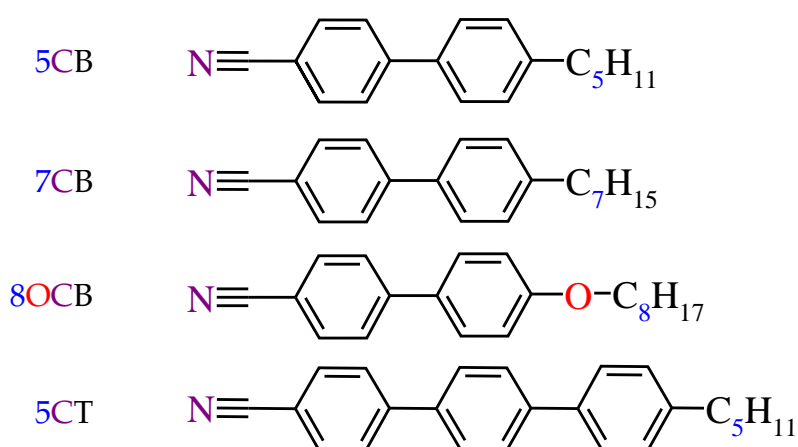


Figura 3.7: Estrutura molecular dos quatro constituintes do E7 (Merck).

3.2.2 Corante líquido cristalino luminescente

No que concerne a alteração das propriedades ópticas de uma substância, uma das formas que merecem atenção especial, é a dopagem com corantes. Os efeitos mais importantes de moléculas de corantes em CLs estão ligados a mudanças no comportamento óptico linear e não linear. Sistemas desse tipo são chamados de hospedeiro-hospedeiro e são formados pela dissolução de um pequeno percentual[¶] do corante dicróico^{||} em uma matriz líquido cristalina. De forma geral o material hospedeiro é

[§]Esta é uma nomenclatura em que *n* designa o número de carbonos no radical orgânico seguido de um grupo alquilcianobifenil (CB), alquilcianotrifetil (CT) ou alcoxícianobifenil (OCB).

[¶]Compreendido em um limite de solubilidade.

^{||}Um material dicróico pode absorver raios de luz com polarizações diferentes em quantidades diferentes.

altamente transparente na região espectral de interesse e as moléculas do corante têm forte absorção em uma polarização e fraca noutra, a fim de aumentar a taxa de contraste entre a razão dicróica.

O corante pesquisado neste trabalho faz parte de uma nova classe de materiais funcionais que vem sendo desenvolvida recentemente. Trata-se de um composto orgânico com propriedades fotoluminescentes. Seu interessante reside na vasta aplicabilidade tecnológica que o inclui como um potencial constituinte de OLEDs** por possuir propriedades líquido cristalinas e apresentar uma elevada conjugação^{††} π [1]. Tal molécula está representada na figura 3.8.

Possui como constituinte da parte central o heterocíclo 2,1,3-benzotiadiazol que apresenta excelentes propriedades de transportador de carga e eletroluminescência [1, 42]. O nome completo da estrutura é *4,7-Bis(2 (4 (4-decilpiperazin-1-il) fenil) etinil) [2,1,3] benzotiadiazol*, contudo para fins práticos vamos chamá-lo simplesmente de corante.

O diagrama de fase desse corante revela que até aproximadamente 180°C permanece na fase cristalina. Então passa a apresentar fase esméctica C até cerca de 225°C, onde transita para fase nemática e permanece nela até 300°C onde começa a degradar [1].

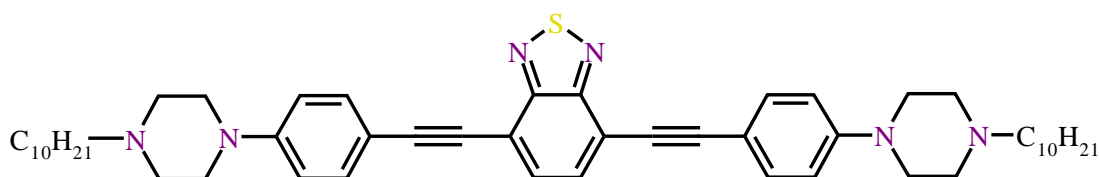


Figura 3.8: Estrutura molecular do *4,7-Bis(2 (4 (4-decilpiperazin-1-il) fenil) etinil) [2,1,3] benzotiadiazol*

**Do inglês - Organic Light Emitting Diode.

††Estado relativo a um sistema de duas ligações duplas separadas por uma ligação simples.

A luminescência induzida por incidência por fótons é chamada **fotoluminescência**. Geralmente em moléculas orgânicas de elevada conjugação π as transições eletrônicas ocorrem entre os orbitais π e π^* . Esse processo ocorre quando um elétron do orbital molecular de maior energia ocupado ($HOMO^{\ddagger}$) é excitado e passa a ocupar o orbital antiligante* desocupado de mais baixa energia ($LUMO^{\dagger}$). Isso exige a absorção de fótons para ocorrer. O estado excitado formado é metaestável e decai rapidamente para o estado de menor energia emitindo fótons que são observados na emissão de luz pela substância [43]. No capítulo 4 estão representados os limites desses orbitais.

3.2.3 Preparo

As soluções foram colocadas através de um processo de capilaridade entre duas lâminas de vidro de microscopia separadas por um espaçador com 20 μm de espessura.

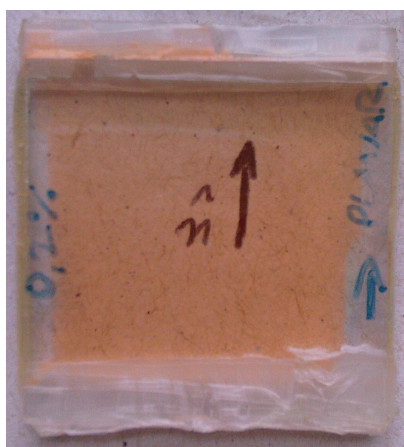


Figura 3.9: Fotografia da amostra de E7 dopada com 0,2% de corante. \hat{n} indica a orientação, que nesse caso é planar. Podemos perceber a transparência da amostra pelo fato de poder visualizar a orientação do diretor escrito em preto na folha por trás da amostra.

[‡]Do inglês - *Highest Occupied Molecular Orbital*.

*Orbital cuja energia é maior que a dos orbitais atômicos que o constituem.

[†]Do inglês - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

Nas paredes internas das lâminas foi depositado um filme de PVA[‡] pela técnica de *spin coating* e posteriormente esfregados mecanicamente para induzir uma orientação das cadeias poliméricas. Desta forma, pela interação das moléculas com a superfície obtém-se uma orientação homogênea ao longo da direção de esfregamento.

[‡]PVA, acetato de polivinila ou PVAc é um polímero sintético [14]

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos durante a pesquisa das propriedades ópticas não lineares dos CL termotrópico luminescente e do E7. Em um primeiro momento foi realizado a análise do perfil do feixe, onde obtemos os valores de ω_0 e z_0 . Depois examinamos o E7 puro, para determinar o comportamento da não linearidade absorptiva e refrativa. A seguir discutimos como o corante influencia algumas propriedades físicas de seu hospedeiro, tais como temperatura de transição e comportamento óptico não linear.

A determinação dos parâmetros ópticos não lineares foi realizada para as configurações paralela ($\hat{n} \parallel \vec{E}$) e perpendicular ($\hat{n} \perp \vec{E}$) entre o diretor nemático e a polarização do laser. Em cada orientação variamos a temperatura numa escala que cobre a região da fase nemática até a isotrópica. O comportamento exibido e a discussão dos mesmo são apresentados nas próximas seções.

4.1 Características das amostras

A homogeneidade da orientação foi determinada pela observação da textura da amostra através de um microscópio de luz polarizada. O procedimento referente

a essa medida consiste em posicionar a amostra entre duas lâminas de polarizadores cruzados, sendo a lâmina situada abaixo da amostra denominada **polarizador** e a logo acima dita **analisador**. Dessa maneira quando as moléculas estão alinhadas em relação a um dos polarizadores, não há a passagem de luz. Porém quando essa condição não é satisfeita, há a passagem parcial da luz incidente pela amostra. Isso ocorre devido à birrefringência, ou seja, a existência de índices de refração diferentes para as duas componentes em que pode ser separada a luz linearmente polarizada incidente. A passagem de luz atinge um máximo quando essa diferença é de 45 °. Realizando este processo em vários pontos das amostras verificamos a boa qualidade da orientação das moléculas em todo o porta amostra.

A figura 4.1 mostra um gráfico do valor do pico de absorção linear ou absorbância em função da concentração, a qual mostra que para as concentrações utilizadas o composto satisfaz a lei de Beer-Lambert [30], que é um fato recorrente em substâncias puras ou dopadas com algum tipo de corante [27] como é o nosso caso.

A molécula de corante possui a propriedade de luminescer, ou seja, emitir luz quando um elétron excitado decai radiativamente do orbital tipo *LUMO* (fig. 4.2(a)) para o *HOMO* (fig. 4.2(b)) de menor energia, como descrito na seção 3.2.2. Esses orbitais estão ilustrados na figura 4.2.

Para obter estas simulações usamos o Moden* para montar as moléculas, o Mopac2009[†] para realizar os os cálculos, e o jmol[‡] para visualizar os resultados [44].

*G.Schaftenaar and J.H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14(2000)123-134

[†]MOPAC2009, James J. P. Stewart, *Stewart Computational Chemistry, Version 10.040L web: <http://OpenMOPAC.net>*

[‡]Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. web: <http://www.jmol.org>

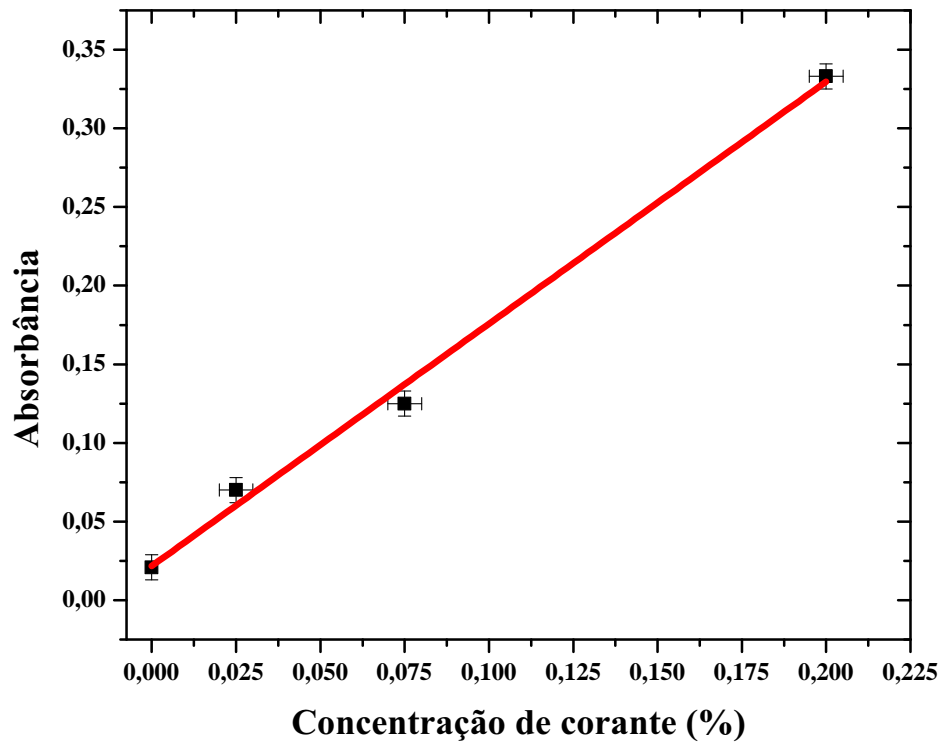
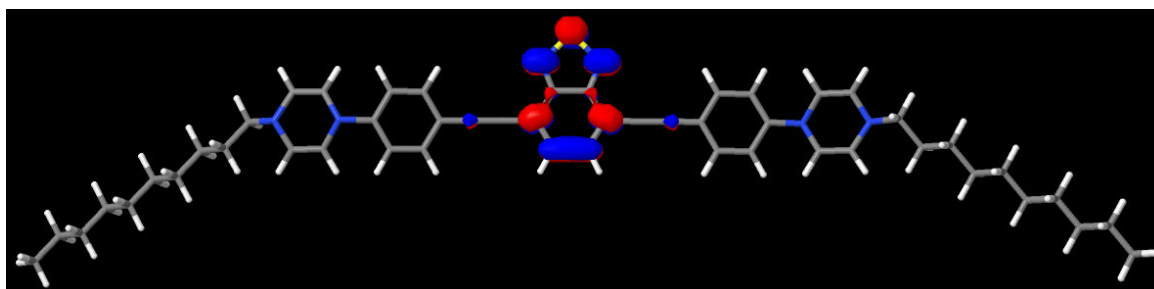
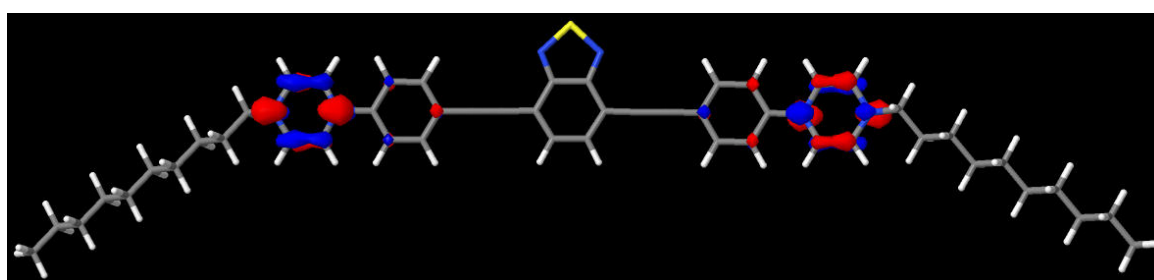


Figura 4.1: Confirmação da lei de Beer-Lambert para as concentrações de corante analisadas.

A figura 4.3 mostra a absorbância e a fluorescência para uma amostra de corante dissolvido em CL E7. O pico de emissão está em aproximadamente 630 nm. Este comprimento de onda apresenta uma cor vermelho-alaranjada como pode ser observado na figura 3.9. Ambos os espectros foram obtidos com a incidência de luz não polarizada.

4.2 Qualidade do feixe e determinação de ω_0 e z_0

Como descrito na seção 2.3.3, a técnica de Z-scan utiliza um feixe com um perfil gaussiano. Através da configuração exibida no esquema da figura 3.3 podemos examinar o perfil do laser. Como descrito na seção 2.3.3 obtemos, com o auxílio da equação 2.72, a curva da potência de luz recebida no detector em função da posição de uma lâmina que

(a) Limite dos orbitais *LUMO*.(b) Limite dos orbitais *HOMO*.**Figura 4.2:** Molécula de corante simulada através do método semi-empírico PM3.

eclipsa o feixe. Com um número de pontos suficientes, podemos derivar a curva obtida e isso nos fornece o perfil do feixe. O resultado desse processo está representado na figura 4.4. Podemos observar um bom perfil gaussiano, que se justifica juntamente com o ajuste de uma gaussiana, que representa o perfil de intensidade do feixe. Realizando este tipo de medida em posições sucessivas ao longo do eixo z obtemos curvas com o mesmo comportamento. Essas curvas forneceram o raio do feixe, ω , que são graficados em função da posição z . Iniciamos as varreduras aproximadamente no foco, e seguindo o sentido de propagação, foram realizadas cinco varreduras ao longo do eixo x . Os raios obtidos estão representados na figura 4.5. Tendo o gráfico do raio do feixe em função de z , $\omega(z)$, e utilizando as equações 2.48 e 2.50 obtivemos o comprimento de Rayleigh, $z_0 = (4,1 \pm 0,1) \times 10^{-3} m$ e o raio da cintura do feixe, $\omega_0 = (2,64 \pm 0,05) \times 10^{-5} m$.

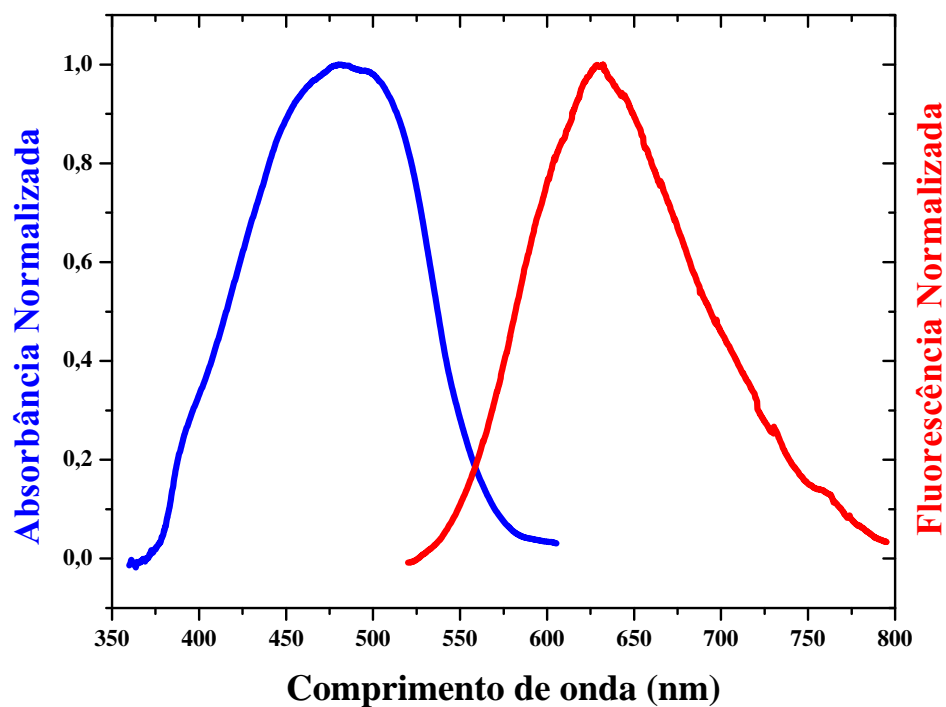


Figura 4.3: Curva de absorvância e fluorescência normalizadas, ambas para uma amostra de E7 dopada com corante.

Estes dados são de importância fundamental para o ajuste correto das curvas de Z-scan, pois seus valores influenciam muito na qualidade do ajuste das equações 2.68 e 2.71 apresentadas na seção 2.3.3

4.3 Caracterização do CL E7

Nesta seção discutiremos algumas das características principais do CL utilizado como matriz. A análise de uma amostra de E7 pura é de suma importância para mais tarde comparar quais as propriedades alteradas pelo corante.

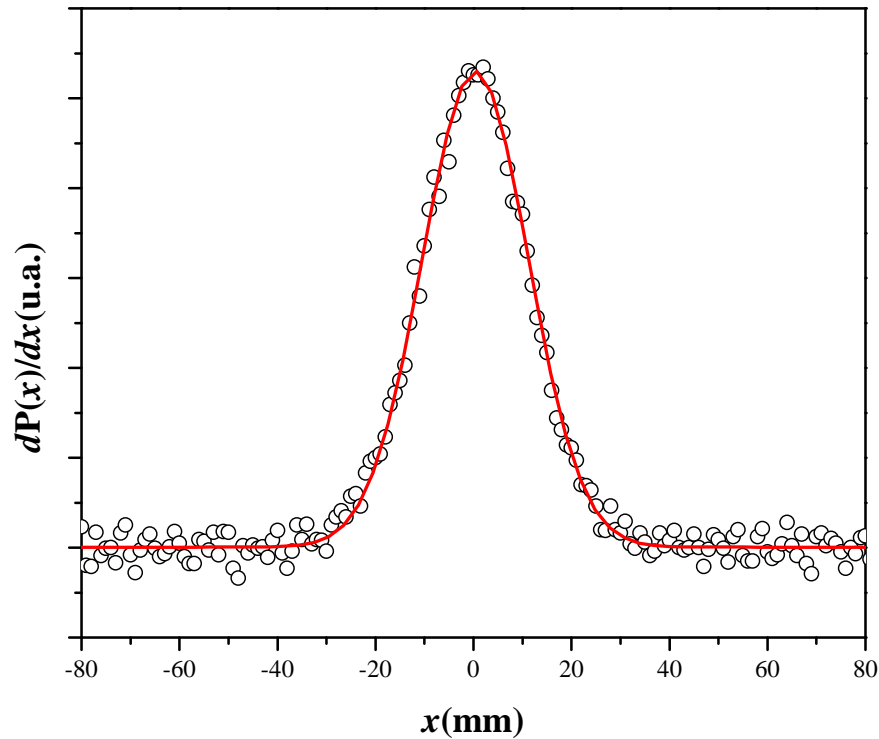


Figura 4.4: Perfil espacial da intensidade do feixe gaussiano. A curva cheia representa o ajuste segundo a função da equação 2.53.

4.3.1 Resposta óptica não linear do E7

Com os valores do comprimento de Rayleigh e da cintura do feixe, a análise dos resultados seguiu uma determinada metodologia para cada temperatura e configuração. Ajustamos a equação 2.71 às curvas obtidas com o arranjo experimental da figura 3.2, isso fornece o valor de Θ e pela equação 2.69 conseguimos o coeficiente de absorção não linear. Com isso inserimos β na equação 2.68 e ajustamos a mesma às curvas obtidas através da configuração da técnica de Z-scan representada na figura 3.1. Esse último passo provê Φ e por 2.58 obtemos o índice de refração não linear, γ [32].

A resposta do CL à intensidade luminosa do laser mostrou ser muito sensível, neces-

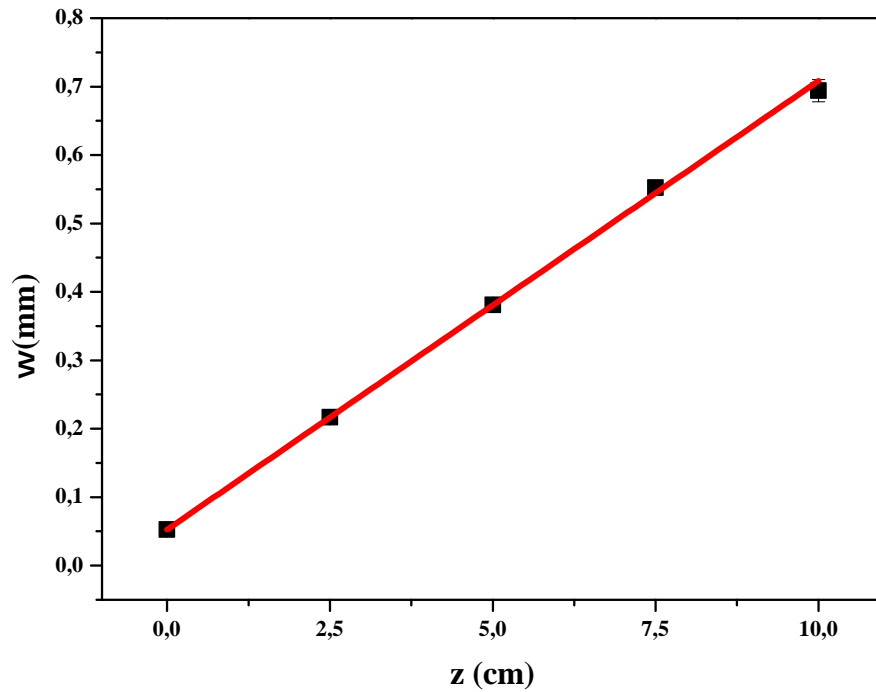


Figura 4.5: Raio do feixe, w , em função do eixo z .

sitando de uma potência muito baixa, cerca de $3mW$. Na configuração perpendicular para as temperaturas de $25^{\circ}C$ e $35^{\circ}C$ elevamos a potência do laser para $40mW$ para visualizar mais nitidamente a não linearidade, contudo esse fato não deve alterar o índice de refração não linear γ [36].

As figuras 4.6 e 4.7 reportam o resultado típico da técnica de Z-scan para uma amostra de E7 puro à $35^{\circ}C$, nas configurações em que o diretor nemático está paralelo e perpendicular à polarização do feixe, respectivamente.

Na figura 4.6 os pontos em (■) são os dados experimentais adquiridos com a íris fechada. A assimetria da curva de Z-scan com íris fechada é indicativa da existência de uma absorção não linear. Por outro lado, o pico na medida de Z-scan com íris

aberta é indicativo de um processo de absorção saturada ($\beta_{\parallel} < 0$). O gráfico apresenta

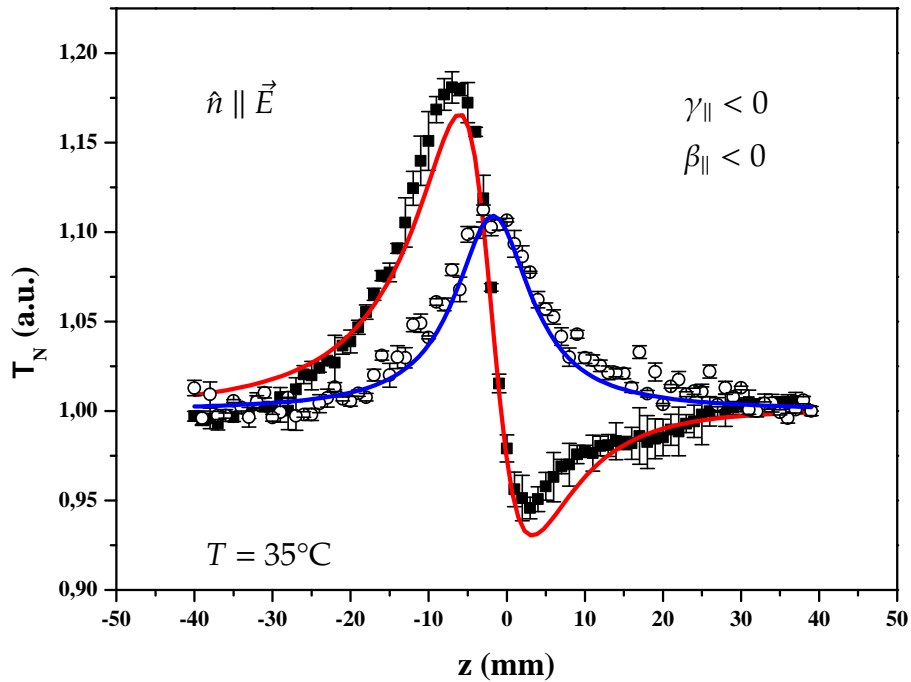


Figura 4.6: Curva de Z-scan para o E7 com a íris aberta (○) e fechada (■) ambas para $\hat{n} \parallel \vec{E}$.

a formação pico em $z < 0$ e de um vale em $z > 0$ o qual é indicação de um índice de refração não linear negativo, $\gamma_{\parallel} < 0$, o qual corresponde à formação de uma lente divergente. Os resultados representados por ○ foram obtidos com a íris aberta, e através do ajuste de 2.71, representado pela curva em azul, determinamos o coeficiente β . A curva sólida em vermelho é o melhor ajuste da equação 2.68. Devemos lembrar de que como a amostra está na conformação $\hat{n} \parallel \vec{E}$, então o ângulo entre o eixo diretor e o campo elétrico é 0° , assim não esperamos que haja algum tipo de reorientação, pois o torque resultante é nulo.

Quando trocamos para $\hat{n} \perp \vec{E}$, representado em (○) na figura 4.7, o que se vê é

uma configuração totalmente inversa a da apresentada pela $\hat{n} \parallel \vec{E}$. O índice γ muda para uma quantidade positiva, o que aponta para um efeito de auto focalização. Está evidente a saliência do vale em relação ao pico, o que indica uma absorção positiva, $\beta > 0$, que é confirmada no experimento com a íris totalmente aberta. Em vermelho e azul estão os melhores ajustes das equações 2.68 e 2.71 respectivamente.

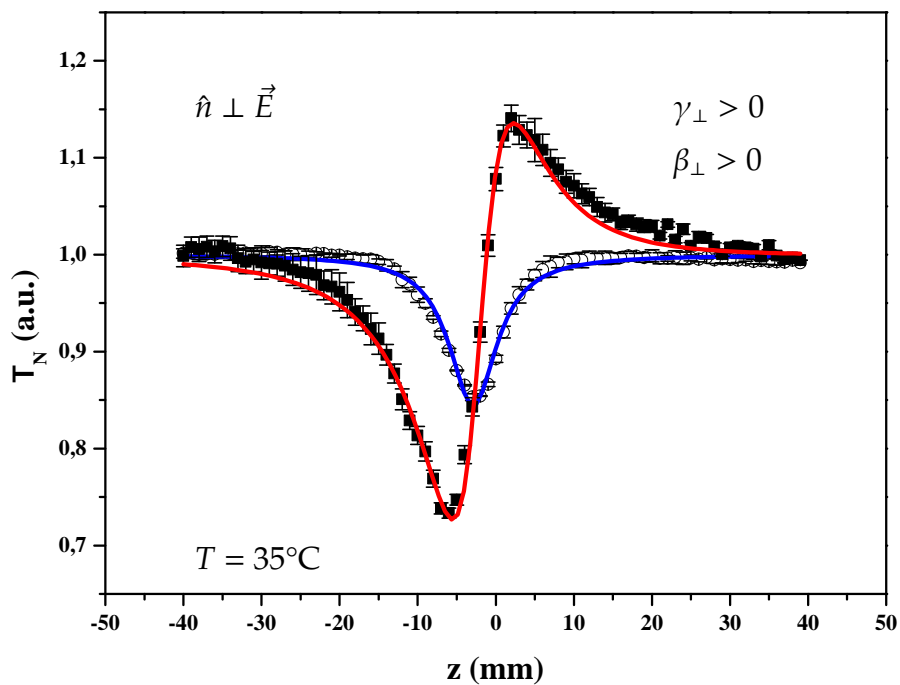


Figura 4.7: Curva de Z-scan para o E7 com a íris aberta (○) e fechada (■) ambas para $\hat{n} \perp \vec{E}$.

Nosso objetivo é explorar a região da fase nemática até a transição pra fase isotrópica. Então foram feitas medidas para obter as curvas de Z-scan em temperaturas que vão de 25°C a 60°C, pois a temperatura de transição, observada em um microscópio de luz polarizada adaptado com um forno, é em aproximadamente 58°C. Verificamos o mesmo comportamento no aspecto dos dados apresentados em 4.6 e 4.7, no sentido de

que $\gamma_{\parallel}, \beta_{\parallel} < 0$ e $\gamma_{\perp}, \beta_{\perp} > 0$.

Na fase isotrópica, o valor de beta é nulo dentro da sensibilidade do nosso arranjo experimental, por isso temos uma curva simétrica ilustrada na figura 4.8

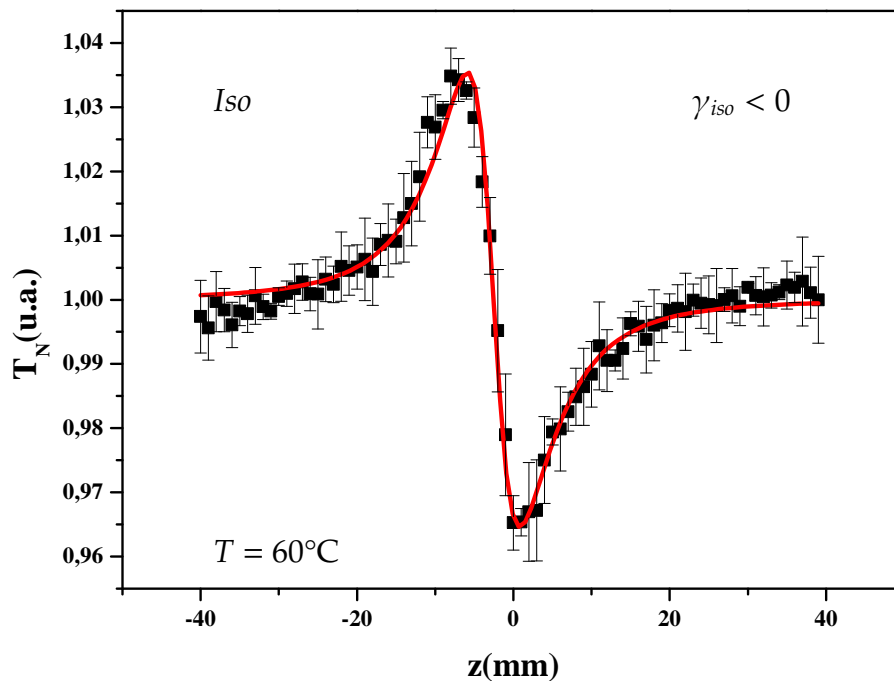


Figura 4.8: Curva de Z-scan para a amostra de E7, com configuração de iris fechada, à temperatura de 60°C , na fase isotrópica. A curva em vermelho representa o ajuste segundo a função da equação 2.68 com $\beta = 0$.

Para compreender qualitativamente como a absorção seqüencial de dois fótons provoca o sinal de Z-scan, vamos considerar primeiramente na figura 4.7 a curva representada em \circ . Nessa configuração os elétrons do material são excitados do último orbital molecular ocupado, para o primeiro orbital molecular desocupado. Quando a amostra está na região longe do foco, apenas uma pequena parcela da população é transferida para o estado excitado em função da baixa intensidade do laser. Como

conseqüência a absorção do estado fundamental é predominante no valor da absorção efetiva do material, o que faz com que a transmitância normalizada seja igual a um. A absorção efetiva do material aumenta ao aproximar a amostra do foco, pois o aumento da intensidade do laser faz com que a fração de população do estado excitado aumente. Este processo provoca uma redução da transmitância normalizada da amostra, que é mínima no foco, onde se situa a região de máxima intensidade. Após o foco, a intensidade diminui o que provoca uma redução da população transferida para o estado excitado e conseqüentemente um aumento da transmitância normalizada.

No entanto fica evidente que o sinal de absorção depende significativamente da polarização do fótons incidente haja visto que na figura 4.6 o gráfico de absorção apresenta $\beta_{||} < 0$. Para esse sistema a absorção efetiva do material diminui com o aumento da intensidade o que resulta em uma curva de transmitância normalizada para cima na região focal. Essa redução deriva do fato da absorção ser extremamente favorecida por $\hat{n} \parallel \vec{E}$. Isso faz com que o sinal de Z-scan já comece saturado mesmo na região de menor intensidade, a medida que a amostra se aproxima de $z = 0$, como não há mais elétrons que possam ser excitados, a luz passa sem ser absorvida. Por isso o sinal que o fotodetector lê é maior do que em uma região onde $z \neq 0$. A figura 4.9 ilustra o limite dos orbitais[§] HOMO e LUMO. A região que designa o estado fundamental é mostrada em 4.9(a). Os elétrons que são excitados permanecem na região representada em 4.9(b).

Com o aumento da temperatura, o grau orientacional da substância se torna cada

[§]A representação dos orbitais em si não possui nenhum significado físico, mas sim o módulo ao quadrado dessas regiões que indicam a nuvem de probabilidade, contudo esse calculo exhibe o mesmo perfil visual.

vez mais suscetível à orientação do campo. Dessa forma a seção de choque relacionada às moléculas cuja simetria é favorável a absorção aumenta. Isso pode ser visto através dos valores de β_{\parallel} e β_{\perp} no gráfico da figura 4.10.

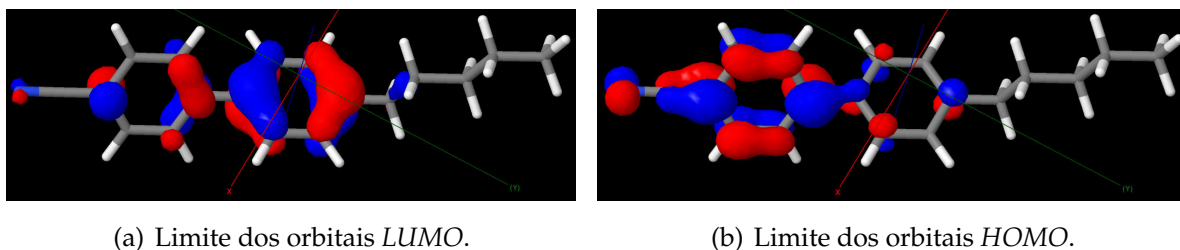


Figura 4.9: Simulação computacional para verificação da região limite dos orbitais representados em azul (positivo) e vermelho (negativo).

Na fase isotrópica as moléculas são desprovidas de uma orientação relativa, sendo assim a possibilidade dos fótons polarizados encontrarem moléculas dispostas a absorver e já saturadas é igualmente provável, resultando em um coeficiente de absorção não linear nulo.

A desordem molecular não interfere somente na absorção, mas também no índice de refração não linear. A figura 4.11 representa o índice de refração não linear, γ , do E7 em função da temperatura na fase nemática e isotrópica. Podemos observar que $\gamma_{\parallel} < 0$ e $\gamma_{\perp} > 0$ em toda a região nemática. Na fase isotrópica, não há distinção na orientação das moléculas, sendo assim, o valor de γ , quer a amostra esteja perpendicular ao feixe ou não, deve ser o mesmo. Para ambas as simetrias entre o diretor nemático e a polarização γ é da ordem de $10^{-9} m^2 W^{-1}$

Apesar da natureza da transição da fase nemática-isotrópica ser um dos assuntos mais estudados em cristais líquidos, ainda novas e intrigantes características vêm sendo descobertas. O caráter de ordem e desordem para transições *N – I* deve ser, a princípio,

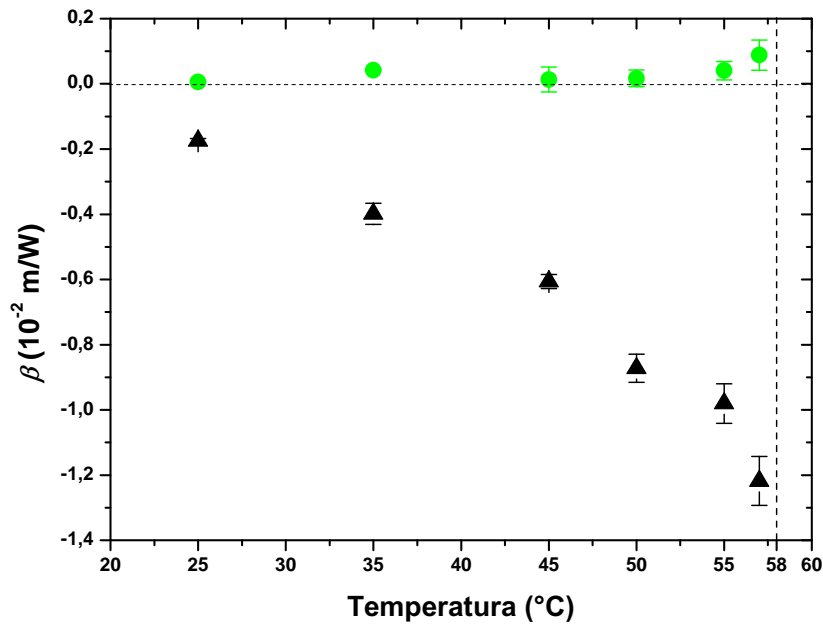


Figura 4.10: Coeficiente de absorção não linear em função da temperatura para (▲) $\hat{n} \parallel \vec{E}$ e (●) $\hat{n} \perp \vec{E}$. A linha tracejada vertical indica T_c .

de primeira ordem. No entanto, e devido à baixa entalpia[¶] e mudanças de volume na transição $N - I$, grandes efeitos pretransicionais, característicos de transições de segunda ordem, podem ser observados neste tipo de transição [7, 45, 46]. Como dito anteriormente, admite-se que qualquer propriedade física anisotrópica pode ser considerada como uma medida do grau de ordenação na orientação de cristal líquido nemático. Esse parâmetro de ordem se aproxima de zero na temperatura crítica, T_c , conforme uma lei de potência dada pela equação 2.8. O expoente crítico obtido através desta, indica a classe de universalidade do comportamento crítico.

[¶]A soma da energia interna E e o produto da pressão P e volume V de um sistema termodinâmico ($H = E + PV$). Este valor é determinado pela temperatura, pressão e composição de um sistema em um tempo determinado. De acordo com a lei de conservação da energia a mudança na energia interna é igual ao calor transferido de um sistema menos o trabalho realizado pelo mesmo. Se o único trabalho realizado é uma mudança de volume a pressão constante, então a mudança na entalpia é exatamente igual ao calor transferido pelo sistema.

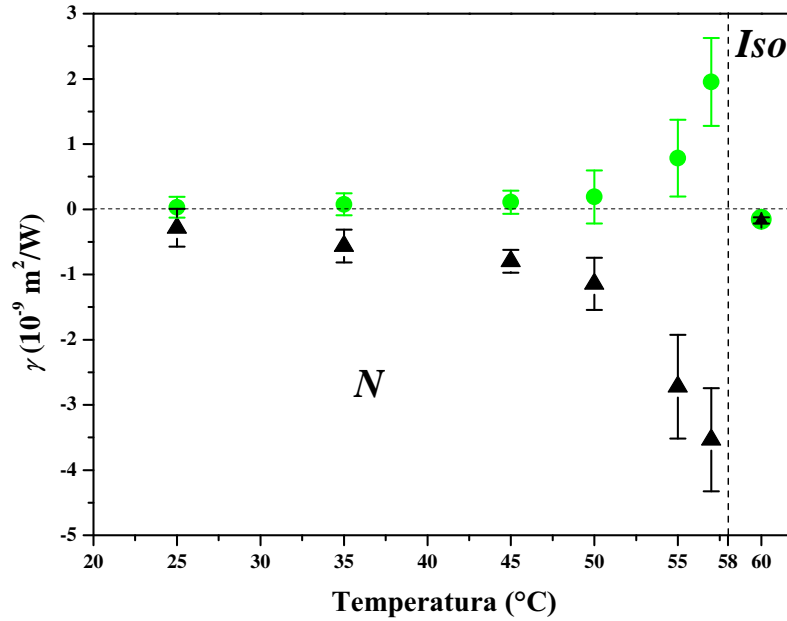


Figura 4.11: Índice de refração não linear γ do E7 em função da temperatura na fase nemática (N) e na fase isotrópica (I). O diretor nemático e a polarização do laser têm as seguintes configurações: (▲) $\hat{n} \parallel \vec{E}$ e (●) $\hat{n} \perp \vec{E}$. A linha tracejada vertical indica T_c .

O parâmetro de ordem escolhido para expressar a natureza da transição nesse sistema é a birrefringência não linear, ou seja, $\Delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$. Pois como é possível perceber os valores para essa grandeza são não nulos na fase nemática e zero na fase isotrópica, que é a definição de parâmetro do ordem. Os valores de $\Delta\gamma$ em função da temperatura estão indicados na figura 4.12.

A curva em vermelho representa o melhor ajuste da equação 2.8 aos pontos experimentais. Desse ajuste obtemos que o expoente crítico é $\xi = (0,34 \pm 0,05)$, o que classifica este comportamento como tipo crítico, relacionado a classe de universalidade 3d Ising. Contudo, a universalidade a respeito dessa transição difere entre os autores [45, 46].

A entropia^{||} do sistema aumenta com a temperatura, isso faz com que a probabi-

^{||}Função termodinâmica de estado, associada energia e à organização espacial das partículas de um

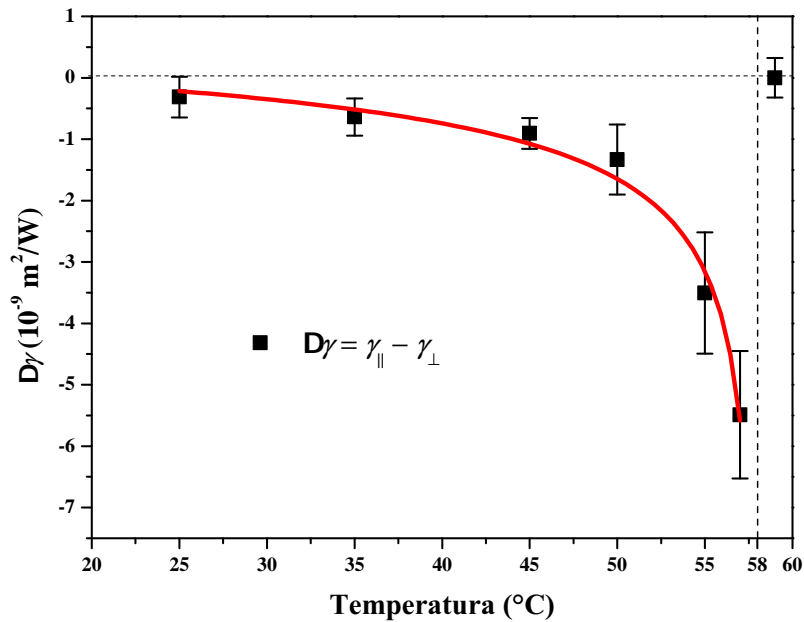


Figura 4.12: (■) Birrefringência não linear do E7 em função da temperatura na fase nemática. A linha tracejada vertical indica a temperatura de transição e a linha vermelha é o ajuste da função $\propto |T - T_c|^{-\xi}$.

lidade da luz incidir sobre moléculas perpendiculares ou paralelas se torne cada vez mais próxima, porém como a forma geométrica da molécula é uma elipse, as chances de um fóton polarizado interagir com o eixo mais longo são maiores, logo, de uma analogia tirada do índice de refração efetivo** temos que a razão entre os γ paralelo e perpendicular tende ao valor 2, como é evidenciado na figura 4.13. O desvio dessa relação pode estar ligado ao dicroísmo^{††} da amostra [6].

sistema, e cuja variação, numa transformação desse sistema, é medida pela integral do quociente da quantidade infinitesimal do calor trocado reversivelmente entre o sistema e o exterior pela temperatura absoluta do sistema.

$$**n_{efetivo} = \frac{1}{3}n_{\perp} + \frac{2}{3}n_{\parallel}$$

††Um material dicroico pode absorver raios de luz com polarizações diferentes em quantidades diferentes.

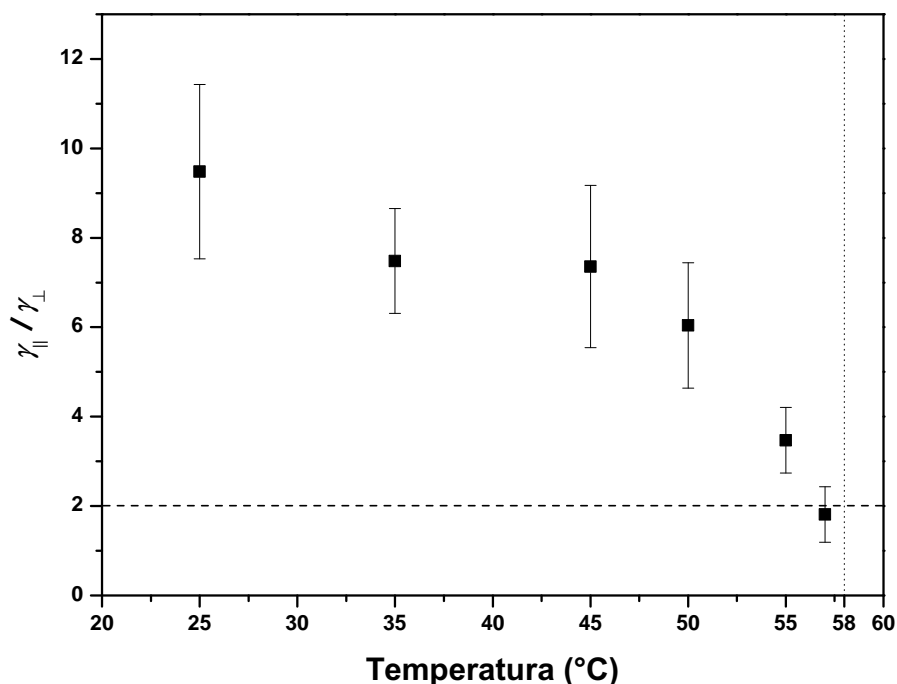


Figura 4.13: Razão entre os índices de refração paralelo e perpendicular de CL E7.

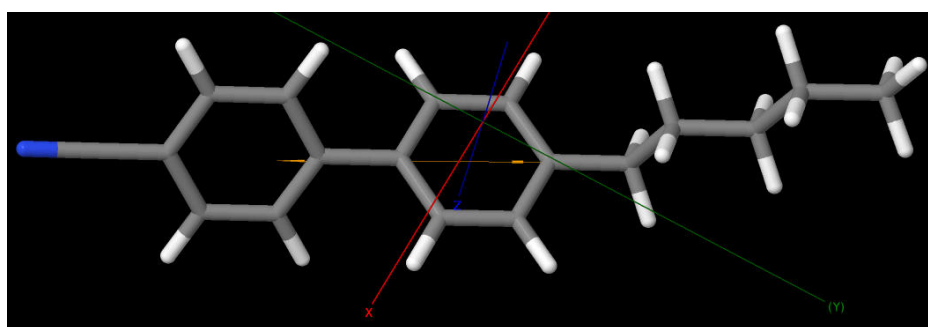
4.4 Caracterização do CL E7 dopado com corante

A influência do corante sobre a matriz líquido cristalizada é o foco dessa seção. Através de um estudo similar ao feito para o E7 apresentaremos as alterações que concentrações específicas de corante provocam na não linearidade.

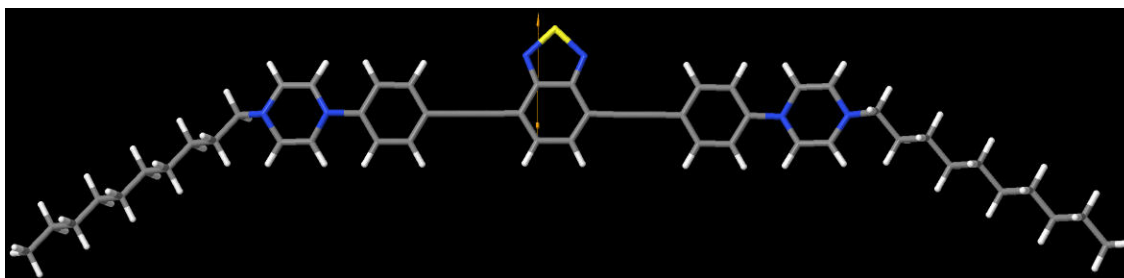
4.4.1 Resposta óptica não linear do CL E7 + corante

No que concerne a reorientação molecular, uma informação importante é em relação aos dipolos das moléculas do CL corante e do E7. Esses dados foram obtido novamente por uma simulação computacional, e estão representados na figura 5.12. O sentido e a intensidade do dipolo é indicada pela seta em amarelo. O dipolo do 5CB está ao longo

do eixo maior da molécula, enquanto o do corante se situa no seu eixo de simetria [47]. E é justamente o fato da molécula de corante ser tão simétrica que faz com que seu dipolo seja muito pequeno e conseqüentemente menor do que as moléculas do CL E7. Isso mostra que o CL E7 tem uma contribuição mais importante no perfil reorientacional do que o corante.



(a) Molécula de 5CB simulada através do método semi-empírico PM6.



(b) Molécula de corante simulada através do método semi-empírico PM3.

Figura 4.14: Simulação computacional para verificação do dipolo, que está representado através do vetor em amarelo.

Para as configurações analisadas ($\hat{n} \parallel \vec{E}$ e $\hat{n} \perp \vec{E}$), não se espera que ocorra algum tipo de reorientação, pois o torque óptico é nulo nessas duas formas e máximo quando \hat{n} forma um ângulo de 45° com \vec{E} . Contudo, na fase isotrópica, a qual é simétrica, as moléculas tendem a alinhar seus dipolos à polarização do campo. Sendo assim, as moléculas do E7 tendem a alinhar seu eixo maior paralelamente à polarização do

campo, enquanto que as do corante se reorientam no sentido em que seu eixo maior se alinha perpendicularmente ao campo polarizado [48].

Uma outra modificação gerada pelo corante é no valor da temperatura de transição da fase nemática para isotrópica. Como o corante analisado neste trabalho possui características líquido cristalinas, também apresenta uma fase nemática em um intervalo de temperatura considerável, chegando a manter uma orientação até temperaturas próximas de 300°C [1]. De acordo com a teoria vista na seção 3.2.1, mesmo uma pequena porcentagem de um material com essa característica pode deslocar o diagrama de fase do cristal líquido hospedeiro. Os valores das temperaturas de transição nemática isotrópica foram obtidos por meio de um microscópio de luz polarizada e encontram-se representados na tabela 4.1

Tabela 4.1: Temperaturas de transição da fase nemática calamítica para isotrópica das amostras.

Amostra	T_c (°C)
E7 + 0,000 %	$58,3 \pm 0,2$
E7 + 0,025 %	$59,0 \pm 0,2$
E7 + 0,075 %	$59,4 \pm 0,2$
E7 + 0,200 %	$60,1 \pm 0,2$

Os gráficos de Z-scan obtidos das amostras com corante seguem basicamente o mesmo comportamento característico, em relação ao sinal dos índices não lineares exibido pelo CL E7, independentemente da concentração, ou seja, $\gamma_{\perp}, \beta_{\perp} > 0$ e $\gamma_{\parallel}, \beta_{\parallel} < 0$. Na figura 4.15 podemos observar o perfil das curvas de Z-scan para a amostra de E7 + 0,2% de corante, na configuração $\hat{n} \parallel \vec{E}$. Repare que a absorção não linear não possui uma evidência tão pronunciada quanto a apresentada pela amostra de E7. No entanto, mesmo não influenciando a curva de refração da mesma maneira, a absorção não linear

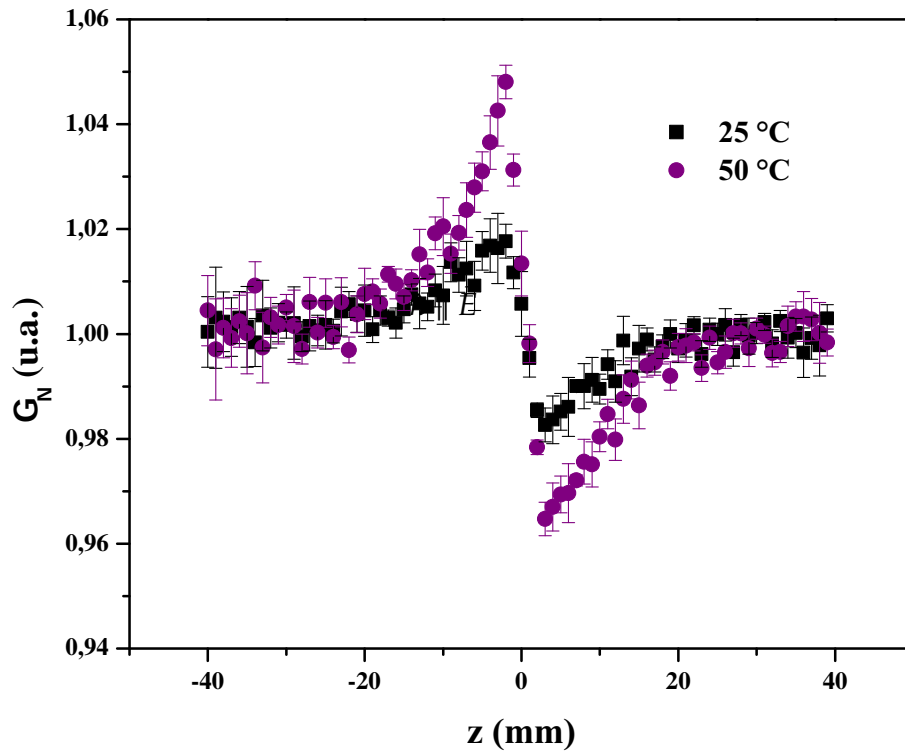


Figura 4.15: Curvas de Z-scan em diferentes temperaturas para a amostra de E7 + 0,2% de corante. A barra de erro representa a média de 10 aquisições de curvas.

ainda está presente. Os valores desse parâmetro obtidos da amostra de E7 + 0,2% de corante são expostos na figura 4.16 em função da temperatura. A potência incidente nesta amostra foi de aproximadamente $0,25mW$.

É possível perceber o forte dicroísmo pela diferença de absorção entre as polarizações paralelas e perpendicular. Tal comportamento é característico de todas as amostras. Contudo o coeficiente de absorção não linear, β , além da presença do dicroísmo, diverge quando a temperatura se aproxima do valor da temperatura de transição, T_c .

O índice de refração não linear também diverge próximo a temperatura crítica, independentemente da amostra analisada. Um gráfico de γ para a amostra de E7 + 0,025%

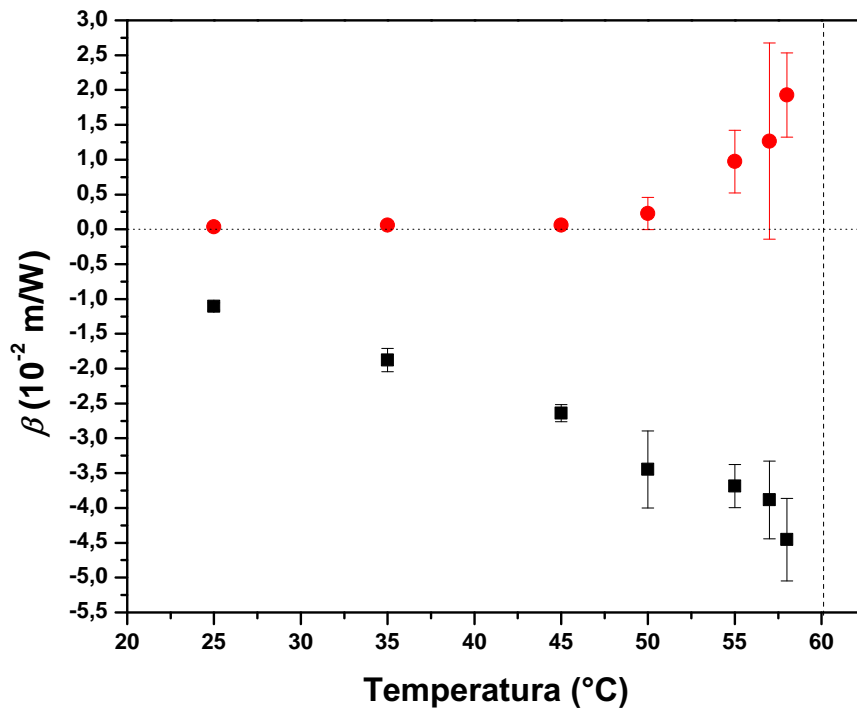


Figura 4.16: Coeficiente de absorção não linear da amostra de E7 + 0,2% de corante em função da temperatura para (■) $\hat{n} \parallel \vec{E}$ e (●) $\hat{n} \perp \vec{E}$. A linha tracejada indica T_c .

de corante em função da temperatura é representada na figura 4.17. A linha tracejada na vertical indica T_c . A potência incidente nesta amostra foi de aproximadamente $1,25mW$.

Na fase isotrópica, como esperado, os valores dos índices coincidem, pois devido a desordem molecular, o material torna-se totalmente simétrico. Assim o índice de refração não linear independe da polarização do feixe incidente.

Assim como no E7 puro, a razão entre os índices de refração paralelo e perpendicular tende ao valor 2. Como dito anteriormente, este valor está relacionado a probabilidade do feixe polarizado incidir sobre moléculas que estão na mesma orientação ser maior do que moléculas que estão ortogonais. A tendência para este valor indica, além da

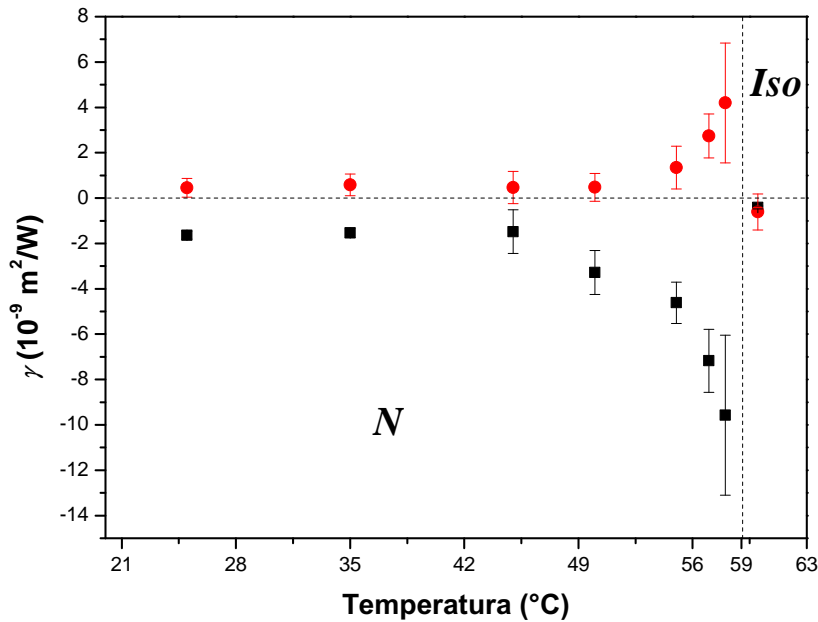


Figura 4.17: Índice de refração não linear da amostra de E7 + 0,025% de corante em função da temperatura para (■) $\hat{n} \parallel \vec{E}$ e (●) $\hat{n} \perp \vec{E}$. A linha tracejada indica T_c .

maior entropia molecular, que a amostra está convergindo para fase isotrópica.

Outro fator comum entre as amostras, é o fato de que, no intervalo correspondente à fase nemática, a não linearidade cresce, em módulo, com o aumento da temperatura. A não linearidade também é afetada pela presença da concentração do corante. Pela figura 4.18, podemos verificar o aumento significativo, em módulo, da birrefringência não linear de cada amostra em função da concentração de corante.

A birrefringência não linear é uma propriedade anisotrópica, portanto pode ser um parâmetro de ordem adequado. Dessa forma, da mesma maneira como procedemos com o E7 puro, realizamos o ajuste da equação 2.8 em cada conjunto de pontos experimentais representado no gráfico em 4.18, para obter os expoentes críticos referentes à transição de fase nemática para isotrópica. O gráfico da figura 4.19 representa um dos

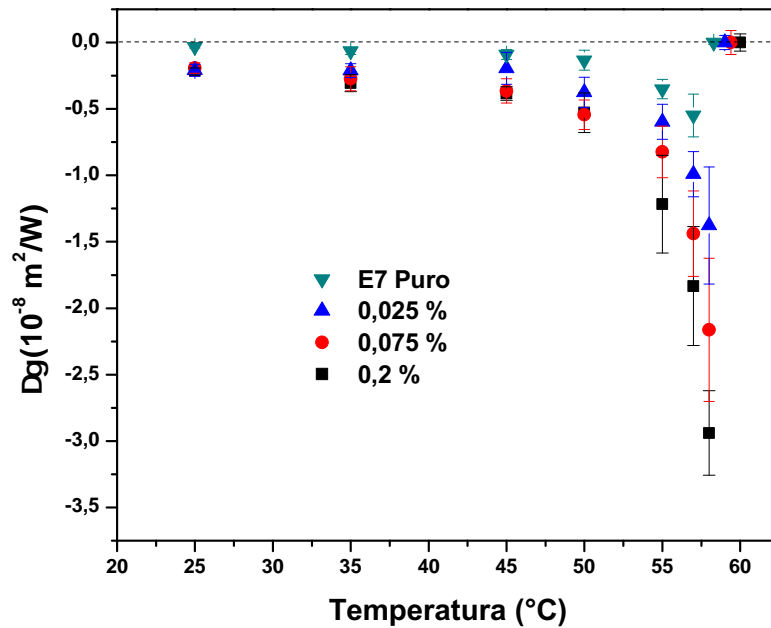


Figura 4.18: Birrefringência não linear das amostras no intervalo correspondente a fase nemática calamítica.

ajustes realizados na amostra dopada com 0,075% de corante. A potência incidente nesta amostra foi de aproximadamente 0,75mW.

No entorno de um ponto crítico, sistemas experimentais possuem comportamento universal que está relacionado com a simetria do sistema e que depende de poucos parâmetros, entre eles a dimensionalidade do sistema e do parâmetro de ordem. Como esses parâmetros são os mesmos para todas as amostras, então espera-se a mesma universalidade, ou mesmo comportamento crítico para todas as amostras. Na tabela 4.2 estão representados os expoentes críticos obtidos. Considerando o valor do erro, pode-se dizer que o ξ referente às amostras é aproximadamente o mesmo. Isto indica o mesmo comportamento tipo crítico, relacionado à classe de universalidade 3d Ising, ou o mesmo tipo de variação no potencial termodinâmico, independentemente da

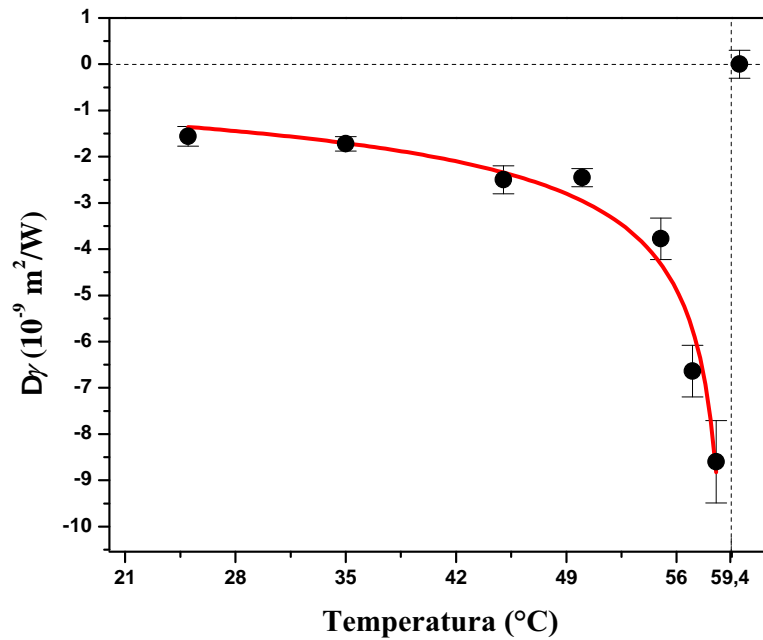


Figura 4.19: (■) Birrefringência não linear do E7 + 0,075% de corante em função da temperatura na fase nemática. A linha tracejada indica a temperatura de transição e a linha vermelha é o ajuste da função $\propto |T - T_c|^{-\xi}$.

concentração de corante.

Para verificar como o corante afeta a não linearidade absorptiva, calculamos a diferença dicróica do coeficiente de absorção não linear, $\Delta\beta = \beta_{\parallel} - \beta_{\perp}$. De forma geral, quanto mais moléculas de corante presentes no material, maior será a população apta a absorver fótons, ou seja, maior será a absorção efetiva do material quer seja positiva ou negativa. Através do gráfico da figura 4.20 é possível observar este comportamento. A medida que aumenta a concentração de corante, amplifica-se consideravelmente a absorção não linear.

Em relação a todas as amostras, tanto o índice de refração não linear como o coeficiente de absorção não linear divergem quando a temperatura se aproxima da tem-

Tabela 4.2: Expoentes críticos retirados do ajuste da equação 2.8 aos dados experimentais de cada amostra.

Amostra	Expoente Crítico (ξ)
E7 + 0,000 %	$0,34 \pm 0,05$
E7 + 0,025 %	$0,33 \pm 0,06$
E7 + 0,075 %	$0,37 \pm 0,06$
E7 + 0,200 %	$0,37 \pm 0,06$

peratura de transição. No caso de γ , este comportamento concorda com a variação de outras propriedades como o calor específico [22], no entanto contrapõem-se a outras como o índice de refração linear, que converge para um mesmo valor [5].

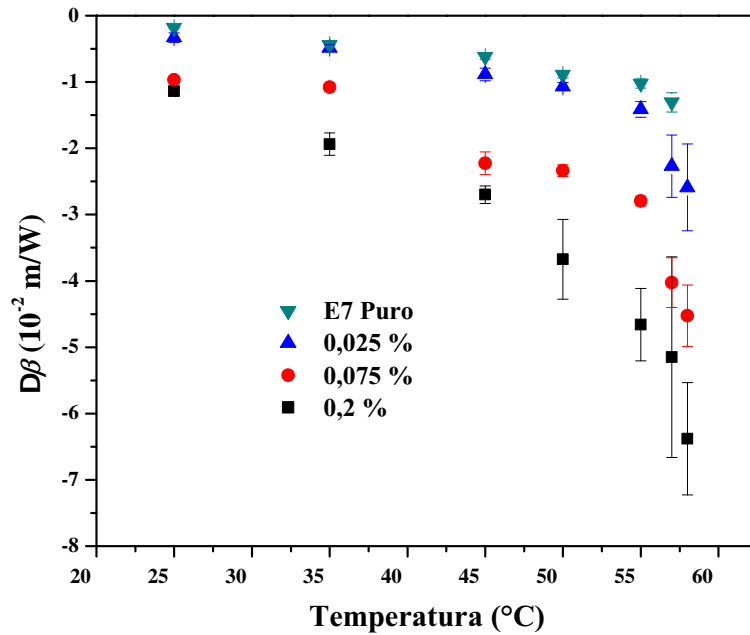


Figura 4.20: Dicroísmo não linear ($\Delta\beta = \beta_{\parallel} - \beta_{\perp}$) das amostras no intervalo correspondente a fase nemática calamítica.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho realizamos um estudo do comportamento da transição de fase dos cristais líquidos E7 e E7 + corante, por meio de parâmetros ópticos não lineares obtidos pela técnica de Z-scan. Também comparamos a alteração causada pelo corante no E7 nos índice de refração não linear e coeficiente de absorção não linear.

Verificamos que estas não linearidades diferem para cada geometria, ou seja, os valores obtidos com o diretor paralelo a polarização do campo distinguem-se dos adquiridos quando o diretor é ortogonal à polarização do feixe. Essa distinção tem a qualidade de ser totalmente oposta, por exemplo, se obtemos um valor positivo quando a molécula está alinhada à polarização do feixe, então na configuração perpendicular esse valor tende a ser negativo. Essa característica concorda com o que já foi observado no 5CB por alguns autores [6] em relação a γ . Já a discordância de valores entre β_{\parallel} e β_{\perp} reside no dicroísmo das amostras [49].

Independentes da configuração, o índice de refração não linear diverge próximo da temperatura de transição [6] assim como o coeficiente de absorção não linear. Em relação ao E7, surpreendentemente, o índice γ se contrapõe ao índice de refração linear que converge nas proximidades de T_c [5].

Com os índices de refração não linear paralelo e perpendicular adquiridos pela técnica de Z-scan, calculamos a birrefringência não linear cuja natureza anisotrópica é adequada para servir de parâmetro de ordem de um cristal líquido nemático. O ajuste desse parâmetro em função da temperatura segundo uma lei de potência, que fornece um expoente crítico, relacionado a classe de universalidade 3d Ising, revelando que o comportamento das grandezas termodinâmicas é o mesmo para o CL E7 ou CL E7 + corante, ou seja, possuem o mesmo comportamento tipo crítico e classe de universalidade na transição de fase, sendo que este comportamento é inédito para transição nemática isotrópica [50].

Com relação à variação da não linearidade causada pelo corante no CL E7, percebemos uma grande amplificação no módulo tanto do índice de refração não linear quanto no coeficiente de absorção não linear. Observa-se também que esta amplificação na não linearidade do material aumenta com a temperatura e está presente desde a fase nemática até a isotrópica.

Contudo muito ainda pode ser feito tanto em relação ao estudo da transição de fase quando no comportamento não linear de cristais líquidos luminescentes. Recentemente verificou-se por meio de estudos de elipsometria que a luz emitida pelo corante é parcialmente polarizada, então seria interessante obter curvas de Z-scan somente da emissão em diferentes configurações e através disso aferir a razão dicróica dessa proporção. Sendo que existem outras moléculas com as mesmas características da estudada neste trabalho, porém com uma maior eficiência de emissão. Outro estudo que desperta um grande interesse é o do efeito Jánossy relacionado às moléculas de

corante. Fundamentalmente quando dopamos uma substância com algum tipo de corante, espera-se que o torque óptico do produto final seja amplificado. Análises tanto por simulações computacionais quanto por experimentos podem render um melhor entendimento desse efeito.

Referências Bibliográficas

- [1] A. A. Vieira, R. Cristiano, A. J. Bortoluzzi, and H. Gallardo, "Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds," *Journal of Molecular Structure*, vol. 875, no. 1-3, pp. 364 – 371, 2008.
- [2] Z. Ran, P. Zeng-Hui, L. Yong-Gang, Z. Zhi-Gang, and X. Li, "Rotational viscosity of a liquid crystal mixture: a fully atomistic molecular dynamics study," *Chinese Physics B*, vol. 18, no. 10, pp. 4380–4385, 2009.
- [3] M. E. Fisher, "The renormalization group in the theory of critical behavior," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 46, pp. 597–616, Oct 1974.
- [4] P. K. Mukherjee, "The puzzle of the nematic-isotropic phase transition," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 10, no. 41, pp. 9191–9205, 1998.
- [5] S.-T. Wu, "Birefringence dispersions of liquid crystals," *Phys. Rev. A*, vol. 33, pp. 1270–1274, Feb 1986.
- [6] H. J. Yuan, L. Li, and P. Palffy-Muhoray, "Nonlinear birefringence of nematic liquid crystals," vol. 1307, pp. 363–373, SPIE, 1990.
- [7] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, 1993.
- [8] N. Goldenfeld and L. P. Kadanoff, "Simple Lessons from Complexity," *Science*, vol. 284, no. 5411, pp. 87–89, 1999.
- [9] F. Reinitzer, "Beiträge zur kenntniss des cholesterins," *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, vol. 9, pp. 421–441, December 1888.

- [10] O. Lehmann, "Über fließende krystalle," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 4, pp. 462–72, 1889.
- [11] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [12] S. Chandrasekhar, *Liquid Cristal*. Cambridge University Press, 1992.
- [13] K. Iam-Choo, *Liquid Crystal*. John Wiley Sons, 2 ed., 2007.
- [14] T. Kohki, H. Masaki, K. Mitsuhiro, I. Nobuyuki, H. Ray, and S. Masanori, *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices*. Taylor and Francis, 2005.
- [15] L. Bedjaoui, N. Gogibus, B. Ewen, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, and U. Maschke, "Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals e7 in a polysiloxane," *Polymer*, vol. 45, no. 19, pp. 6555 – 6560, 2004.
- [16] S. Singh, "Phase transitions in liquid crystals," tech. rep., Department of Physics, Banaras Hindu University, Varanasi-221 005, India, 1999.
- [17] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley, 1985.
- [18] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*. edusp, 2005.
- [19] L. Onsager, "Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition," *Phys. Rev.*, vol. 65, pp. 117–149, Feb 1944.
- [20] K. G. Wilson, "Renormalization group and critical phenomena. i. renormalization group and the kadanoff scaling picture," *Phys. Rev. B*, vol. 4, pp. 3174–3183, Nov 1971.
- [21] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, 1987.
- [22] G. S. Iannacchione and D. Finotello, "Calorimetric study of phase transitions in confined liquid crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 2094–2097, Oct 1992.

- [23] R. L. Sutherland, *Handbook of nonlinear optics*. Marcel Dekker, Inc., 1996.
- [24] E. Hecht, *Optics*. Pearson Addison Wesley, 2008.
- [25] J. D. Jackson, *Classical Eletrodynamics*. John Wiley, New York 1975.
- [26] G. R. Fowles, *Introdution to modern optics*. Dover Publications, Inc., 1975.
- [27] D. L. Mills, *Nonlinear optics: basic concepts*. Springer-Verlag, 1991.
- [28] I. C. Khoo, *Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*. John Wiley, New York 1995.
- [29] B. Michael, J. M. Enoch, W. V. S. Eric, and L. W. William, *HANDBOOK OF OPTICS IV: Fiber Optics and Nonlinear Optics*. McGRAW-HILL, 2001.
- [30] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2003.
- [31] I. C. Khoo and S. T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*. World Scientific, Singapore 1993.
- [32] M. Sheik-Bahae, A. Said, T.-H. Wei, D. Hagan, and E. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 26, pp. 760–769, Apr 1990.
- [33] A. Miller and D. M. Finlayson, *Laser Sources and Applications: Proceedings of the Forty Seventh Scottish Summer School in Physics*. SUSSP, 1996.
- [34] M. Sheik-bahae, A. A. Said, and E. W. V. Stryland, "High-sensitivity, single-beam n_2 measurements," *Opt. Lett.*, vol. 14, no. 17, pp. 955–957, 1989.
- [35] W. T. Slfvast, *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press, 2003.
- [36] F. L. S. Cuppo, A. M. F. Neto, S. L. Gómez, and P. Palffy-Muhoray, "Thermal-lens model compared with the sheik-bahae formalism in interpreting z-scan experiments on lyotropic liquid crystals," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, no. 6, pp. 1342–1348, 2002.

- [37] M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, "Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear materials," tech. rep., 1998.
- [38] S. L. Gómez, *Determinação e caracterização de propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos liotrópicos utilizando a técnica de varredura-z*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2000.
- [39] R. de Nalda, R. del Coso, J. Requejo-Isidro, J. Olivares, A. Suarez-Garcia, J. Solis, and C. N. Afonso, "Limits to the determination of the nonlinear refractive index by the z-scan method," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, no. 2, pp. 289–296, 2002.
- [40] J. J. P. Stewart *J. Mol. Mod.*, vol. 10, p. 209, 1989.
- [41] J. J. P. Stewart *J. Mol. Mod.*, vol. 13, pp. 1173–1213, 2007.
- [42] S. A. Adah and V. Nair, "Synthesis of complex ethynyladenosines using organic triflic enolates in palladium-catalyzed reactions: Potential agonists for the adenosine a₂ receptor," *Tetrahedron*, vol. 53, no. 20, pp. 6747 – 6754, 1997.
- [43] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2006.
- [44] A. R. Leach, *Molecular Modelling : principles and applications*. Prentice Hall, 2001.
- [45] R. Tao, P. Sheng, and Z. F. Lin, "Nematic-isotropic phase transition: An extended mean field theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, pp. 1271–1274, Mar 1993.
- [46] J. Jadżyn, G. Czechowski, and M. Ginovska, "Pretransitional critical-like behavior of dielectric permittivity in mixtures of mesomorphic and nonmesomorphic compounds," *Phys. Rev. E*, vol. 71, p. 052702, May 2005.
- [47] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley, 2002.
- [48] I. Jánossy, "Molecular interpretation of the absorption-induced optical reorientation of nematic liquid crystals," *Phys. Rev. E*, vol. 49, pp. 2957–2963, Apr 1994.

-
- [49] J. L. West, G. R. Magyar, J. R. Kelly, S. Kobayashi, Y. Iimura, and N. Yoshida, "Dichroic ultraviolet absorption of thin liquid crystal films," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 2, pp. 155–157, 1995.
- [50] M. Simões, A. de Campos, P. Santoro, and A. Palangana, "Critical exponents at a reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition," *Physics Letters A*, vol. 333, no. 1-2, pp. 120 – 123, 2004.