



***UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ***

***PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA***

---

**DANILO DEGAN LÜDERS**

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE UMA FASE NEMÁTICA  
CALAMÍTICA SITUADA ENTRE DUAS FASES  
ISOTRÓPICAS**

**Orientador: Prof. Dr. Antônio José Palangana**

Dissertação de mestrado apresentada à  
Universidade Estadual de Maringá para a  
obtenção do título de mestre em Física.

---

Maringá, Março/2010

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS - GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DANILO DEGAN LÜDERS

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE UMA FASE NEMÁTICA  
CALAMÍTICA SITUADA ENTRE DUAS FASES  
ISOTRÓPICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Departamento de Física da Universidade  
Estadual de Maringá.

**Orientador:** Prof. Dr. Antônio José Palangana

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Fernando da Silva Alves – UFTPR/PR  
Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura – UEM/PR

Maringá  
2010

---

# AGRADECIMENTOS

Primeiramente tenho que agradecer a Deus, por ter me dado a oportunidade de completar mais esta etapa de minha vida;

A minha esposa Denise pela sua total compreensão e dedicação durante estes anos;

A toda minha família pelo carinho e compreensão;

Ao prof. Dr. Antônio José Palangana, pela sua total disposição, compreensão, dedicação, paciência e incentivo durante todos esses anos de orientações;

Ao prof. Dr. Newller pelo companheirismo, ajuda e toda atenção prestada durante estes anos;

Ao amigo Davi pelo companheirismo, discussões de trabalho e pesquisa em conjunto;

Aos meus colegas de laboratório;

Aos professores do DFI/UEM;

Aos funcionários do DFI/UEM, em especial a Akiko, secretária da pós-graduação;

A todos aqueles que contribuíram de forma direta e indireta pelo apoio a este trabalho;

Ao CNPq por ter concedido condições financeira para a pesquisa.

## RESUMO

Neste trabalho, estudamos primeiramente as transições de fases nemáticas discótica ( $N_D$ ), biaxial ( $N_B$ ) e calamítica ( $N_C$ ) através da técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Na sequência, investigamos as transições de fases: isotrópica ( $I$ ) – blue phase I ( $BPI$ ) – blue phase II ( $BPII$ ) – colestérica ( $N^*$ ) – cristalina, referente ao composto Colesteryl Oleil Carbonate (COC), por meio da técnica mencionada e via processamento de análise digital de textura. Ainda com relação a tais métodos, estes permitiram averiguar o comportamento dinâmico entre duas mesofases nemáticas. Os compostos analisados nesta comparação foram o termotrópico  $K_{15}$  ( $N - I$ ) e o liotrópico ( $I_{RE} - N_C - I$ ). Num segundo momento, os parâmetros ópticos lineares, índice de refração ordinário e extraordinário foram obtidos na sequência de fase  $I_{RE} - N_C - I$  e, conseqüentemente, foi estimado o parâmetro de ordem macroscópico orientacional num ponto de birrefringência máxima através do procedimento de Haller. Em seguida, os índices de refração ordinário e extraordinário não - lineares foram determinados pela técnica de Z-scan e seu resultado mostra que a birrefringência óptica não-linear é negativa para a fase  $N_C$ . Este resultado é analisado, discutido e comparado com outros resultados provenientes da literatura.

# ABSTRACT

In this work, we studied firstly the nematic discotic ( $N_D$ ), biaxial ( $N_B$ ) and calamitic ( $N_C$ ) phases transitions through the technique of polarized light microscopy. In the sequence, we investigate the phase transitions: isotropic ( $I$ ) – blue phase I ( $BPI$ ) – blue phase II ( $BPII$ ) – cholesteric ( $N^*$ ) – crystalline, referring to the compound Colesteryl Oleyl Carbonate (COC), by means of the technique mentioned and via processing digital analysis of texture. Still in relation to such methods, they have allowed to ascertain the dynamic behavior between two nematic mesophases. The compounds analyzed in this comparison were the thermotropic  $K_{15}$  ( $N - I$ ) and lyotropic ( $I_{RE} - N_C - I$ ). In a second moment, the optical parameters lineares, refractive index ordinary and extraordinary were obtained in the sequence of phase  $I_{RE} - N_C - I$  and, consequently, it was estimated the macroscopic orientational order parameter at a point of maximum birefringence by Haller's procedure. Then, the indices of refraction ordinary and extraordinary non - linear were determined by Z-scan technique and its result shows that the nonlinear optical birefringence is negative for the  $N_C$  phase. This result is analyzed, discussed and compared with other results from literature.

# Sumário

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>v</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 TERMOTRÓPICO . . . . .	3
1.1.1 Mesofase Nemática . . . . .	3
1.1.2 Mesofase Esmética . . . . .	5
1.1.3 Mesofase Colestérica . . . . .	6
1.1.4 Mesofase “ <i>Blue phase</i> ” . . . . .	8
1.2 LIOTRÓPICO . . . . .	11
1.3 APRESENTAÇÃO GERAL DO TRABALHO . . . . .	14
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>16</b>
2.1 PARÂMETRO DE ORDEM . . . . .	16
2.2 ANISOTROPIA DIELÉTRICA . . . . .	18
2.3 BIRREFRINGÊNCIA . . . . .	19
2.4 ÓPTICA LINEAR . . . . .	22
2.4.1 Interação da luz em meios dielétricos . . . . .	24
2.4.2 Equação de Clausius - Mossoti . . . . .	27
2.4.3 Equação de Vuks e parâmetro de ordem . . . . .	29
2.5 ÓPTICA NÃO - LINEAR . . . . .	31
2.5.1 Efeito eletro - óptico . . . . .	32
2.5.2 Efeito Kerr . . . . .	37
2.5.3 Efeito térmico . . . . .	38
2.5.4 Efeito de auto - modulação de fase . . . . .	40
2.5.5 Efeito de auto - focalização e auto - desfocalização . . . . .	40
2.6 TÉCNICA DE VARREDURA - Z . . . . .	41
2.6.1 Técnica de Varredura - Z com resolução temporal . . . . .	44
2.7 MODELOS TEÓRICOS . . . . .	45

2.7.1	Modelo de Sheik - Bahae . . . . .	46
2.7.2	Modelo de Lente Térmica . . . . .	47
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>50</b>
3.1	SÍNTESE E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS . . . . .	50
3.2	MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA . . . . .	52
3.3	PROCESSAMENTO DE ANÁLISE DIGITAL DE IMAGENS . . . . .	54
3.4	REFRATOMETRIA . . . . .	56
3.5	Z-SCAN . . . . .	58
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>61</b>
4.1	MICROSCOPIA ÓPTICA E ANÁLISE DIGITAL DE IMAGEM . . . . .	61
4.1.1	Composto Liotrópico . . . . .	61
4.1.2	Composto Termotrópico . . . . .	63
4.1.3	Analogia entre mesofase liotrópica e termotrópica . . . . .	68
4.2	MEDIDAS DE ÍNDICES DE REFRAÇÃO . . . . .	71
4.3	ESTIMATIVA DO PARÂMETRO DE ORDEM . . . . .	74
4.4	TÉCNICA DE VARREDURA-Z . . . . .	75
4.4.1	Parâmetro teta em função da temperatura . . . . .	75
4.4.2	Índice de refração não-linear em função da temperatura . . . . .	78
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>82</b>
<b>A</b>	<b>Propagação do feixe gaussiano</b>	<b>85</b>
A.1	Modo fundamental gaussiano . . . . .	85
A.2	Feixe de Gauss - Hermite . . . . .	90
<b>B</b>	<b>Caldo da cana-de-açúcar</b>	<b>92</b>
<b>C</b>	<b>Artigos Publicados</b>	<b>96</b>

# Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática dos estados da matéria. . . . .	2
1.2	Fórmula estrutural química: (a) Nemático calamítico e (b) Nemático discótico. . . . .	4
1.3	Orientação média das moléculas definida pelo vetor diretor $\vec{n}$ : (a) Nemático calamítico e (b) Nemático discótico. . . . .	4
1.4	(a) Mesofase esmética - A, vetor diretor $\vec{n}$ está paralelo ao vetor normal $\vec{k}$ . (b) Mesofase esmética - C, vetor diretor $\vec{n}$ faz um ângulo $\theta$ com o vetor normal $\vec{k}$ . . . . .	6
1.5	Representação da mesofase colestérica. . . . .	7
1.6	(a) O passo da hélice da mesofase colestérica assemelha-se à uma mola, aumentando e diminuindo de tamanho quando resfriado e aquecido, respectivamente. As diferentes tonalidades de cores refletidas dependeram somente do tamanho da hélice. (b) Demonstração de mudanças de cores em contato com temperatura corpórea [6]. . . . .	8
1.7	Diagrama de fases proposto por Yang e Crooker. . . . .	9
1.8	Medidas de calor específico em função da temperatura apresentados por J. Thoen para o nonanoato de colesterila. . . . .	9
1.9	(a) Arranjo estrutural de um duplo <i>twist</i> proposto para a BPI e BPII; (b) Arranjo de três tubos duplo <i>twist</i> vizinhos formando um defeito ou ponto de singularidade. . . . .	10
1.10	Arranjo estrutural de duplo <i>twist</i> . (a) BPI; (b) BPII. . . . .	11
1.11	Representação estrutural de uma molécula anfífila do composto laurato de potássio (KL). . . . .	11
1.12	Disposição das moléculas em mesofases liotrópicas. (a) Mesofase calamítica; (b) Mesofase discótica; (c) Fase lamelar. . . . .	12
1.13	Primeiro diagrama de fase proposto por Saupe apresentando uma fase nemática biaxial entre duas fases nemática uniaxiais, utilizando uma concentração de decanol de 6,24 wt%. . . . .	13
1.14	Representação da fase nemática biaxial. Sua unidade micelar é representado por um único paralelepípedo. . . . .	13
2.1	Sistema de referência para descrever o parâmetro de ordem do cristal líquido. . . . .	17
2.2	Ilustração gráfica da anisotropia dielétrica positiva (a) e negativa (b). . . . .	19



2.3	A esquerda é ilustrado o fenômeno da dupla refração e a direita é mostrado um raio de luz não polarizado incidindo num meio uniaxial com uma direção não coincidente com a direção do eixo óptico, decompondo-se em dois raios refratados perpendicularmente polarizados entre si, que se propagam em dois caminhos paralelos. . . . .	20
2.4	Frentes de ondas ordinária e extraordinária se propagando num cristal uniaxial.	21
2.5	Superfície das frentes de onda num cristal biaxial. A linha tracejada representa a direção do eixo óptico. . . . .	22
2.6	Meio dielétrico em um campo elétrico externo $\vec{E}_0$ . . . . .	28
2.7	Modulação de fase dentro de duas amostras com não - linearidades de sinais contrários. A primeira figura mostra o efeito de auto - focalização e a segunda o efeito de auto - desfocalização. . . . .	41
2.8	(a) Arranjo experimental da varredura - z e (b) curva típica da transmitância para uma amostra com $n_2$ positivo. . . . .	43
2.9	Curva da transmitância para uma amostra nemática calamítica ( $n_2 < 0$ ). Em posições $z < 0$ , o sinal é crescente com o tempo, em $z = 0$ , a resposta do meio é um pulso quadrado e para posições $z > 0$ , o sinal é decrescente com o tempo. . . . .	45
2.10	Exemplo de uma curva típica da transmitância normalizada em função da posição para uma amostra com $n_2 < 0$ . . . . .	45
3.1	Diagramas de fase nemática para o composto liotrópico utilizando uma mistura ternária de $KL/D_eOH/D_2O$ . (a) Diagrama de fase proposto por Galerne e colaboradores utilizando uma concentração fixa de 6,24wt% de $D_eOH$ ; (b) Novo diagrama de fase é obtido numa concentração fixa de 6,17wt% de $D_eOH$ . . . . .	52
3.2	(a) Amostra isotrópica entre polarizadores cruzado; (b) Amostra anisotrópica entre polarizadores cruzado. . . . .	53
3.3	Foto do sistema (microscópio óptico de luz polarizada, câmera digital e <i>hotstage</i> ) utilizado para caracterização das texturas e mesofases. . . . .	54
3.4	(a) Imagem de uma textura; Em (b), (c) e (d) decomposição da textura nas cores RGB respectivamente [36]. . . . .	55
3.5	Representação do número de <i>pixel</i> ( $N$ ) em função da tonalidade da cor azul (b) por meio de um histograma [36]. . . . .	55
3.6	Refratômetro de Abbe utilizado para medir os índices de refração dos cristais líquidos. No canto superior à esquerda se observa a imagem vista pela ocular, ilustrando uma fronteira claro/escuro que deve ser focalizada primeiramente no centro do x, e conseqüentemente, é feita a leitura do índice de refração através da escala. . . . .	57

3.7	(a) Esquema do refratômetro de Abbe; (b) Princípio de funcionamento do refratômetro de Abbe, onde está representado o prisma principal e os raios de luz proveniente da fonte; (c) Cubeta de quartzo de 1mm utilizado como porta amostra. . . . .	58
3.8	Esquema da orientação do polarizador em relação a orientação da amostra para medir os índices de refração extraordinário e ordinário. . . . .	58
3.9	Ilustração do perfil Gaussiano do Laser. . . . .	59
3.10	Arranjo experimental da técnica de Z-scan. $L_1, L_2$ e $L_3$ : lentes; $Ch$ : chooper; $S$ : amostra; $I$ : íris e $D$ : detector. . . . .	60
4.1	Texturas das fases nemáticas liotrópicas orientadas via campo magnético: (a) Transição de fase $N_D \rightarrow N_B$ ; (b) Fase $N_B$ (20,5 °C); (c) Transição de fase $N_B \rightarrow N_C$ e (d) Fase $N_C$ (22.4 °C). . . . .	62
4.2	Texturas obtidas num ciclo de resfriamento. (a) I; (b) Transição de fase: I $\rightarrow$ BPI; (c) Transição de fase: BPI $\rightarrow$ BPII; (d) BPII; (e) Transição de fase: BPII $\rightarrow$ N*; (f) N*. . . . .	64
4.3	Comportamento do desvio padrão das cores RGB obtido num ciclo de resfriamento a partir das texturas exibidas pelo composto COC. . . . .	64
4.4	Texturas obtidas num ciclo de resfriamento. (a) I; (b) Transição de fase: I $\rightarrow$ BPI; (c) BPI; (d) e (e) Transição de fase: BPI $\rightarrow$ BPII; (f) BPII; (g) Transição de fase: BPII $\rightarrow$ N*; (h) N*. . . . .	65
4.5	Comportamento do desvio padrão das cores RGB obtido num ciclo de resfriamento a partir das texturas exibidas pelo composto COC.. . . .	66
4.6	Texturas obtidas num ciclo de resfriamento. (a) I; (b) Transição de fase: I $\rightarrow$ <i>blue phases</i> ; (c) Transição de fase: <i>blue phases</i> $\rightarrow$ N*; (d) N*; (e) Transição de fase: N* $\rightarrow$ cristalino e (f) Cristalino. . . . .	67
4.7	Comportamento do desvio padrão das cores RGB obtido num ciclo de resfriamento a partir das texturas exibidas pelo composto COC. . . . .	68
4.8	Texturas das mesofases liotrópica obtida num ciclo de aquecimento. (a) $I_{RE}$ ; (b) Transição de fase: $I_{RE} \rightarrow N_C$ ; (c) e (d) $N_C$ ; (e) Transição de fase: $N_C \rightarrow I$ ; (f) $I$ . . . . .	69
4.9	Texturas da mesofase termotrópica obtida num ciclo de aquecimento. (a) e (b) $N$ ; (c) Transição de fase: $N \rightarrow I$ ; (d) $I$ . . . . .	69
4.10	Comportamento do desvio padrão das cores RGB. (a) Composto liotrópico; (b) Composto termotrópico $K_{15}$ . . . . .	70
4.11	Medidas de índice de refração em função da temperatura sobre a sequência de fase: $I_{RE} - N_C - I$ . . . . .	72
4.12	Derivada do índice de refração em função da temperatura. . . . .	73

4.13	Comportamento do módulo da birrefringência óptica ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) na fase $N_C$ entre duas fases isotrópica. . . . .	73
4.14	Gráfico log - log dos dados do índice de refração vs temperatura. A linha sólida representa a extrapolação mencionada no texto. . . . .	74
4.15	Curvas características da transmitância normalizada com resolução espacial obtida para fase nemática calamítica via Z-scan. A linha contínua representa o fit dado pela equação (2.88). (a) Transmitância normalizada em função da posição com o diretor perpendicular a direção de polarização do laser ( $\vec{n} \perp \vec{E}$ ). (b) Transmitância normalizada em função da posição com o diretor paralelo a direção de polarização do laser ( $\vec{n} \parallel \vec{E}$ ). . . . .	76
4.16	Diferença de fase ( $\theta$ ) obtido na configuração perpendicular (a) e paralelo (b). . .	77
4.17	Medidas de índices de refração não-linear ( $n_2$ ) em função da temperatura sobre a sequência de fase isotrópico reentrante - nemático calamítico - isotrópico. A birrefringência óptica não-linear ( $\Delta n_2 = n_{2\parallel(e)} - n_{2\perp(o)}$ ) na fase $N_C$ é negativo. . . . .	79
A.1	Representação de uma onda esférica em duas dimensões. . . . .	86
A.2	Feixe de laser confinado na região delimitada pela linha de irradiância $1/e^2$ e é focado por uma lente convergente. O feixe incidente na lente está altamente colimado, fazendo com que as frentes ondas estejam quase planares. Após passar pela lente, o feixe é altamente focado, formando uma cintura, após esta, o feixe diverge novamente. . . . .	87
A.3	Feixe gaussiano esférico, propagando-se na direção - z. O tamanho do raio $w(z)$ na cintura do feixe é definido como $w_0$ . Note a mudança na intensidade transversa a medida que o feixe se propaga para direita. . . . .	89
B.1	Aparato experimental: a) Prensa utilizada para extração do caldo de cana-de-açúcar; b) Refratômetro digital Atago, modelo $RX - 5000\alpha$ . . . . .	93
B.2	Medidas de índice de refração (a) e brix (b), variedade RB72454. . . . .	94
B.3	Medidas de índice de refração (a) e brix (b), variedade RB867515. . . . .	94
B.4	Medidas de índice de refração (a) e brix (b), variedade SP419. . . . .	94
B.5	Resultados obtidos via Z-scan. a) Curva da transmitância normalizada em função da posição; b) Índice de refração não - linear versus temperatura. . . . .	95

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

No desenvolver da ciência, constatou-se que determinadas substâncias, como a água, apresentam mudanças em sua estrutura quando submetidas a diferentes ranges de temperatura. Esta mudança permite que ela evolua de um estado mais ordenado para um menos ordenado com o incremento da temperatura, enquanto o processo inverso é obtido com seu decréscimo. Desta forma, definiu-se os estados da matéria como sendo o estado sólido, líquido e gasoso.

O estado sólido é definido por ter uma estrutura ordenada, enquanto o estado líquido e gasoso apresenta nenhum ordenamento em sua estrutura. Posteriormente, surge o quarto estado da matéria que ficou conhecido por plasma [1], que se difere apenas dos outros por ser um gás ionizado.

Dentro desta mesma linha, poderia se pensar em um novo estado da matéria, como sendo os Cristais Líquidos, que corresponde algumas substâncias que apresentam uma ou mais fases intermediárias entre a fase sólida e líquida. Esta descoberta ocorreu em torno de 1888 por Reinitzer [2] quando estava estudando o composto Benzoato de Colesterila. Reinitzer constatou que tal composto não apresentava uma temperatura de fusão ( $T_f$ ) bem nítida, mas acima da temperatura  $T_f \simeq 145^\circ C$ , o composto apresentava uma fase intermediária com uma característica de um fluido turvo (colorido) até em torno de uma temperatura crítica ( $T_C$ ) de  $178,5^\circ C$ . Acima de  $T_C$ , o composto se tornava um fluido transparente, ou seja, isotrópico.

Estas substâncias acabaram recebendo uma denominação concebida pelo físico alemão

Otto Lehmann [3] de Cristais Líquidos, por apresentarem características intermediárias de um cristal, devido seu ordenamento, e de um líquido devido sua fluidez. Além desta denominação, Friedel, em 1922 [4], designou-as como substâncias mesomórficas.

Por fim, pode-se dizer que entre o range de temperatura  $T_f$  e  $T_C$  existe um líquido intermediário, que, quando olhado num microscópio de luz polarizada apresenta propriedades ópticas anisotrópica. Nota-se que, para diversos compostos, pode coexistir uma ou mais fases intermediárias entre a região  $T_f$  e  $T_C$ , que acabaram designadas por mesofases ou fases líquido - cristalinas. A figura - 1.1 mostra um esquema geral das sequências de fases obtida num processo de aquecimento.

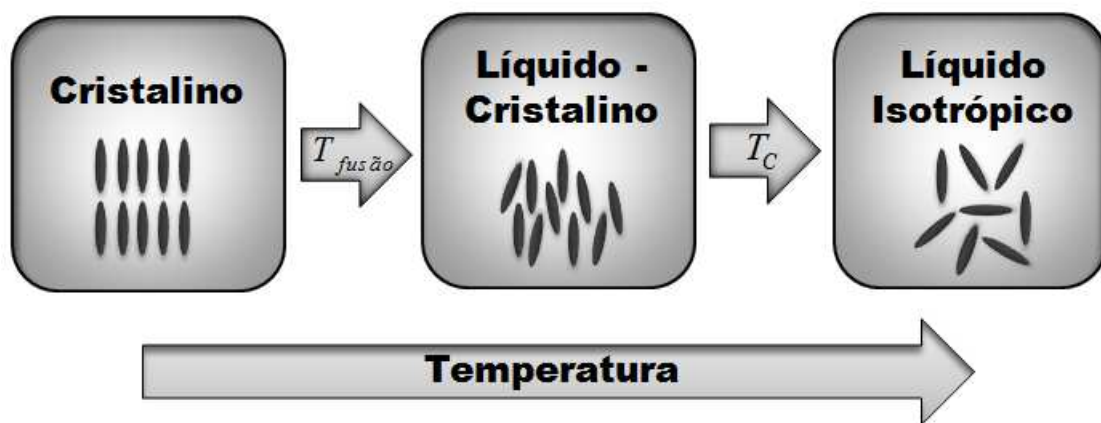


Figura 1.1: Representação esquemática dos estados da matéria.

As mesofases presentes em diversos compostos podem ser caracterizadas por meio da técnica de raio - x através de suas estruturas e também pelas texturas que exibem quando observadas num microscópio óptico de luz polarizada.

As transições de fase dar-se-ão mais comumente com o incremento/decrécimo de temperatura, que geralmente são de primeira ou segunda ordem. Entre todas as diversidades encontradas, elas acabaram sendo classificadas em três grandes classes: **nemático** ( $N$ ), **esmético** ( $S$ ) e **colestérico** ( $N^*$ ).

Com a descoberta dos cristais líquidos, houve um grande interesse por pesquisadores em estudar e caracterizar tais substâncias com intuito de aplicações tecnológicas, como

na produção de *displays* [5].

Os primeiros compostos em estudo e aplicações foram os compostos termotrópicos; e posteriormente descobriu-se um novo composto a partir de uma mistura crítica de surfactante e solvente que acabou denominado de compostos liotrópicos. Assim, podemos dizer que os cristais líquidos se dividem em duas classes: **termotrópico** e **liotrópico**.

## 1.1 TERMOTRÓPICO

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos de moléculas anisométricas por apresentarem grandes cadeias em uma direção, isto é, apresentam dimensões bem maiores numa determinada direção do que nas outras. Além disso, as mesofases encontram-se entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Vale ressaltar que, para alguns compostos termotrópicos, as transições de fases podem ocorrer de forma enantiotrópica, obtida tanto num ciclo de aquecimento como de resfriamento, e de forma monotrópica, ocorre somente num ciclo de resfriamento.

Segue nas seções abaixo, os principais tipos de estruturas e mesofases termotrópicas.

### 1.1.1 Mesofase Nemática

As mesofases nemáticas são classificadas por apresentarem moléculas anisométricas, que se observam duas classes: **nemático calamítico** ( $N_C$ ) e **nemático discótico** ( $N_D$ ). O nemático calamítico é caracterizado por apresentar moléculas com cadeias longas (figura - 1.2(a)), enquanto no nemático discótico as moléculas apresentam uma estrutura molecular em forma de disco (figura - 1.2(b)).

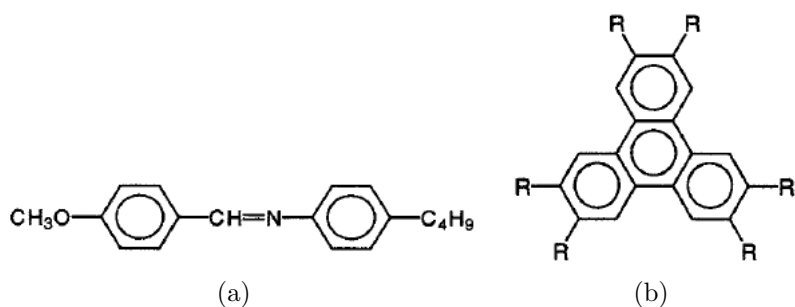


Figura 1.2: Fórmula estrutural química: (a) Nemático calamítico e (b) Nemático discótico.

Nos nemáticos, as moléculas apresentam uma tendência em seguir o alinhamento das moléculas vizinhas apresentando uma forte correlação entre elas, de modo a se ter uma ordem orientacional de longo alcance, ou seja, apresentam uma ordem orientacional muito maior que o comprimento da própria molécula. A direção preferencial de orientação das moléculas é representada por um vetor diretor ( $\vec{n}$ ).

Para mesofase nemática calamítica, a direção coincide com o eixo maior da molécula (figura - 1.3(a)), enquanto para mesofase nemática discótica a orientação preferencial ocorre de forma homeotrópica, ou seja, perpendicular a área das moléculas (figura - 1.3(b)).

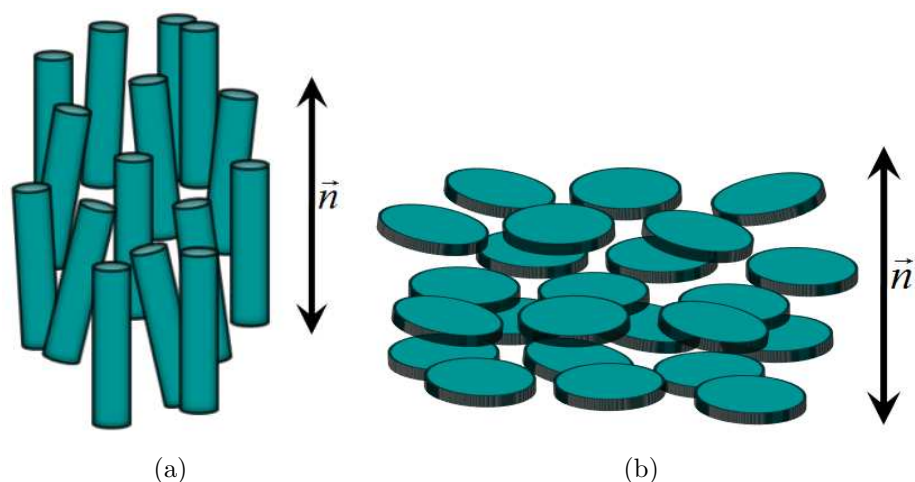


Figura 1.3: Orientação média das moléculas definida pelo vetor diretor  $\vec{n}$ : (a) Nemático calamítico e (b) Nemático discótico.

Ainda com relação à mesofase nemática calamítica e discótica é presente notar que a diferença entre ambas não ocorre somente em sua textura e estrutura molecular, mas

ocorre também com relação a birrefringência óptica ( $\Delta n = n_e - n_o$ )<sup>1</sup>. Isto porque a fase  $N_C$  apresenta uma birrefringência óptica negativa ( $\Delta n < 0$ ) e uma anisotropia diamagnética positiva ( $\Delta\chi > 0$ ), enquanto a fase  $N_D$  é caracterizada por apresentar uma birrefringência óptica positiva ( $\Delta n > 0$ ) e uma anisotropia diamagnética negativa ( $\Delta\chi < 0$ ). Esta diferença na anisotropia diamagnética implica que o primeiro se orienta paralelamente à direção do campo magnético aplicado e o segundo, perpendicularmente.

### 1.1.2 Mesofase Esmética

As mesofases esmélicas são caracterizadas por apresentarem uma distribuição das moléculas em camadas (ou lamelas) sobrepostas, e, em cada uma, se observa uma ordem orientacional igual ao dos nemáticos e outra translacional, ambas bem definidas. Por outro lado, as moléculas na fase esmética não precisam necessariamente apresentar a mesma estrutura em todas as camadas. Assim, é possível observar uma diversidade de formas estruturais, definindo-se um grande número de mesofases esmélicas, as quais acabaram sendo denominadas de: esmética A, B, C, ..., e assim sucessivamente, seguindo uma ordem cronológica de seu descobrimento.

Na figura - 1.4(a), aparece a mesofase esmética - A, que é caracterizada devido à orientação média das moléculas dada pelo vetor diretor ( $\vec{n}$ ) estar orientado perpendicularmente a cada camada, ou seja, paralelo ao vetor normal ( $\vec{k}$ ). Enquanto na figura - 1.4(b) observa-se a mesofase esmética - C, caracterizada devido à orientação média das moléculas estarem obliquamente às camadas, ou seja, formando um ângulo  $\theta$  com o vetor normal ( $\vec{k}$ ).

---

<sup>1</sup>A birrefringência óptica é definida como sendo a diferença entre os índices de refração extraordinário ( $n_e$ ) e ordinário ( $n_o$ ), que resulta da formação da dupla refração, ou seja, o meio dá origem a dois raios refratados perpendicularmente polarizados entre si a partir de um único raio incidente e, conseqüentemente, o meio apresenta dois índices de refração correspondentes aos dois raios refratados.



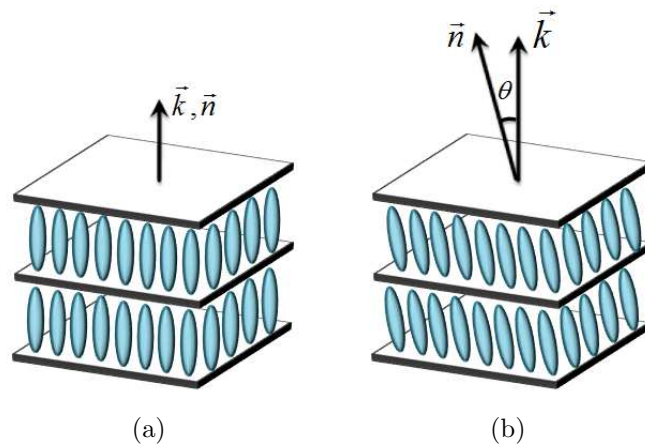


Figura 1.4: (a) Mesofase esmética - A, vetor diretor  $\vec{n}$  está paralelo ao vetor normal  $\vec{k}$ . (b) Mesofase esmética - C, vetor diretor  $\vec{n}$  faz um ângulo  $\theta$  com o vetor normal  $\vec{k}$ .

### 1.1.3 Mesofase Colestérica

A mesofase colestérica vem dos compostos orgânicos formado por moléculas alongadas e seus representantes são compostos derivados do colesterol. A referida mesofase apresenta uma estrutura quiral ao longo de um eixo de simetria (eixo - z) ou em forma de hélice, conforme ilustra a figura - 1.5(a). Como consequência da sua helicidade, ela apresenta uma estrutura periódica de comprimento  $\mathbf{p} = 2\pi$  ao longo deste eixo<sup>2</sup>.

A figura - 1.5(b) mostra alguns planos paralelo ao plano - xy. Sobre cada plano estão esquematizadas algumas moléculas (bastonetes verdes), no qual elas apresentam uma ordem orientacional descrito pelo vetor diretor  $\vec{n}$  e sua direção coincide com a direção dos bastonetes. Ainda na presente figura, observa-se que, na passagem de um plano para outro, o vetor  $\vec{n}$  sofre um giro contínuo gerando a estrutura helicoidal da mesofase colestérica.

<sup>2</sup>Este comprimento às vezes é conhecido como passo da hélice, ocorrendo quando o vetor diretor sofre uma rotação completa ao longo do eixo de simetria.

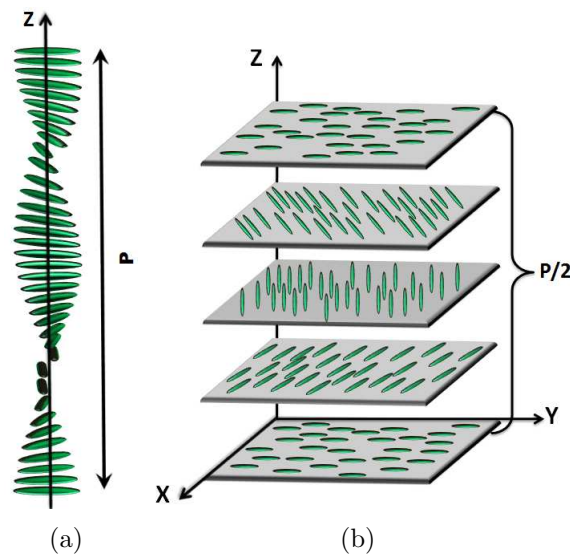


Figura 1.5: Representação da mesofase colestérica.

Ainda com relação a referida mesofase, é possível dizer que localmente ela é semelhante a fase nemática, pois em cada plano pode-se observar as mesmas características e propriedades da fase nemática.

Também se observa alguns fenômenos muito interessante devido sua estrutura helicoidal, como a reflexão seletiva da luz e a polarização circular. A direção de polarização pode ser tanto pela esquerda quanto pela direita, dependendo somente da configuração das moléculas.

A reflexão seletiva da luz ocorre quando se incide um feixe de luz branca, que se dividirá em dois: um feixe será polarizado circularmente pela direita, enquanto o outro sofrerá uma polarização circular pela esquerda. Se a rotação de polarização da luz seguir a direção de rotação da hélice, este feixe será refletido no final da superfície, enquanto o outro será transmitido.

Com relação ao comprimento do passo da hélice ( $p$ ), pode mudar de tamanho muito facilmente com o aumento da temperatura (figura - 1.6(a)), e, como seu comprimento é da ordem do comprimento de onda da luz visível, uma pequena alteração em seu tamanho provocará uma mudança de cor (figura - 1.6(b)), possibilitando assim, uma infinidade de aplicações tecnológicas, como na construção de sensores de temperatura.



Figura 1.6: (a) O passo da hélice da mesofase colestérica assemelha-se à uma mola, aumentando e diminuindo de tamanho quando resfriado e aquecido, respectivamente. As diferentes tonalidades de cores refletidas dependeram somente do tamanho da hélice. (b) Demonstração de mudanças de cores em contato com temperatura corpórea [6].

#### 1.1.4 Mesofase “*Blue phase*”

Há evidência de que Reinitzer, em 1888 [7], foi quem primeiro observou uma mesofase com uma cor de tonalidade azul por meio da técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Por razões históricas, a referida mesofase recebeu a denominação de “*Blue phase*”. Reinitzer ainda constatou que esta mesofase aparece somente em compostos que apresentam quiralidade e sempre surge entre uma fase quiral e isotrópica num processo de resfriamento, apresentando um range de temperatura da ordem de  $1^{\circ}\text{C}$ .

Um diagrama de fase foi proposto por D. K. Yang e P. P. Crooker [8], em função da quiralidade, uma vez que este parâmetro influencia no número de *blue phases* presentes num mesmo composto, podendo chegar até três, figura - 1.7. De acordo com seu diagrama, é possível constatar que substâncias que apresentam baixa quiralidade não apresentam nenhuma *blue phase*. Mas, na medida em que se aumenta a quiralidade, se observa o surgimento das *blue phases* - I, II e III (BPI, BPII e BPIII).

Ainda em seu diagrama, é possível constatar que para substâncias muito quirais, há inexistência da BPII e se prevê um ponto crítico entre a fase isotrópica e a BPIII. Neste ponto crítico, a BPIII exibe uma simetria amorfa, ou seja, uma simetria igual a da fase isotrópica.

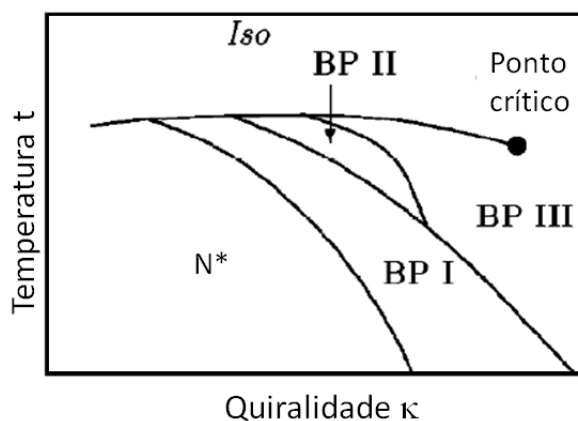


Figura 1.7: Diagrama de fases proposto por Yang e Crooker.

Por meio de cuidadosa medida de calor específico realizado por Thoen [9], constatou-se a existência das três “blue phases” entre a mesofase colestérica ( $N^*$ ) e isotrópica (I). Seus dados revelaram claramente que as referidas fases são estáveis e suas transições são todas de primeira ordem, figura - 1.8. Os picos de calor latente revelam ainda que as referidas transições  $N^* - BPI$ ,  $BPI - BPII$  e  $BPII - BPIII$  são fracamente de primeira ordem ou quase contínuas.

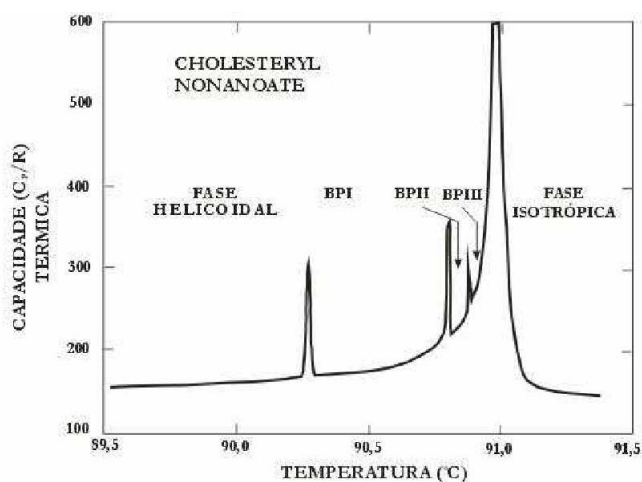


Figura 1.8: Medidas de calor específico em função da temperatura apresentados por J. Thoen para o nonanoato de colesterila.

Para explicar a estabilidade das *blue phases* e suas transições de fase, modelos teóricos foram propostos com relação a suas estruturas. Entre eles, aparece o duplo *twist* proposto por Meiboom et al. [10] para a BPI e BPII. Para este tipo de estrutura existem dois vetores

diretores que giram simultaneamente em duas direções independentes e perpendiculares a um eixo de simetria, formando uma espécie de cilindro, conforme ilustra a figura - 1.9(a).

Segundo Meiboom et al., a referida estrutura deve apresentar-se de forma cilíndrica, pois, só assim, ela será energeticamente mais favorável. Este fato se deve porque a referida estrutura minimiza o espaçamento entre os cilindros, favorecendo o “empacotamento” dos duplos *twist*.

As *blue phases* I e II apresentam geralmente empacotamentos regulares, formando estruturas periódicas, mas podem apresentar defeitos ou pontos singulares. A figura - 1.9(b) ilustra um defeito (descontinuidade) formado pela intersecção de três cilindros vizinhos.

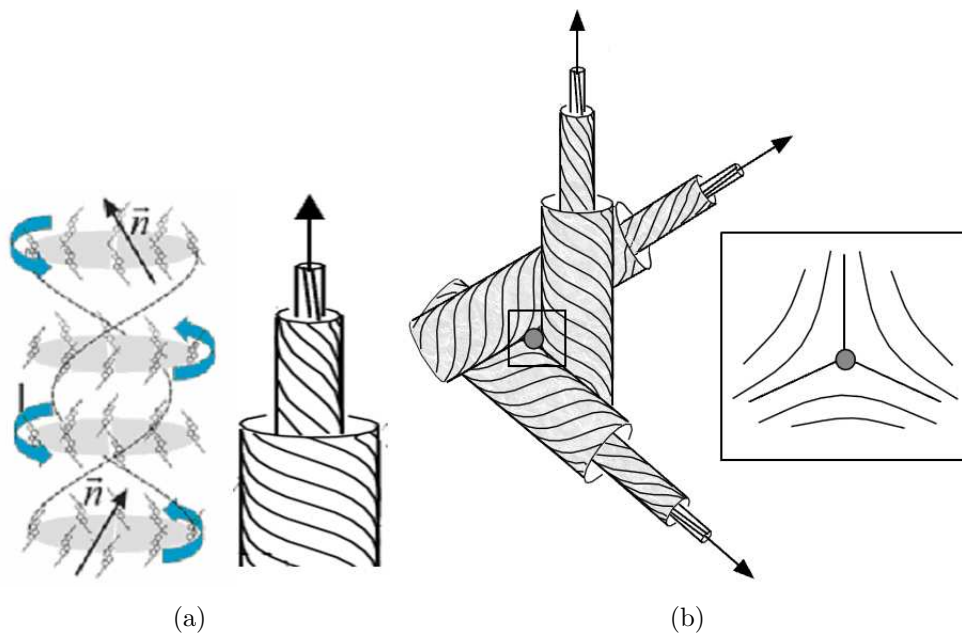


Figura 1.9: (a) Arranjo estrutural de um duplo *twist* proposto para a BPI e BPII; (b) Arranjo de três tubos duplo *twist* vizinhos formando um defeito ou ponto de singularidade.

De acordo com o modelo proposto por Meiboom et al., a BPI apresenta um empacotamento de duplo *twists*, formando uma rede com característica de rede cúbica de corpo centrado, figura - 1.10(a). Para BPII, o empacotamento forma uma rede cúbica simples, figura - 1.10(b). Por outro lado, a BPIII não apresenta nenhum empacotamento específico que leva ao arranjo de uma rede, devido a alta quiralidade dos compostos. Neste caso, os cilindro de duplo *twists* encontram-se distribuídos aleatoriamente.

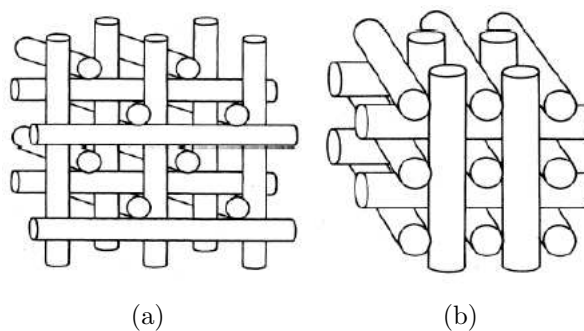


Figura 1.10: Arranjo estrutural de duplo *twist*. (a) BPI; (b) BPII.

## 1.2 LIOTRÓPICO

Os cristais líquidos liotrópicos são obtidos por meio da dissolução de uma determinada concentração relativa de moléculas orgânicas anfifílicas (surfactante) em um solvente, sendo geralmente a água. A característica das moléculas anfifílicas é que elas apresentam dois graus de solubilidade na água. Em uma parte da molécula há uma “cabeça” polar (hidrofílica) e na outra uma cauda hidro-carbônica ou cadeia parafínica apolar (hidrofóbica), figura - 1.11.

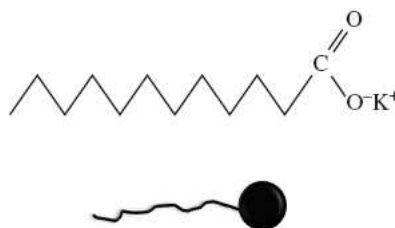


Figura 1.11: Representação estrutural de uma molécula anfifílica do composto laurato de potássio (KL).

A formação das mesofases nos cristais líquidos liotrópico ocorrerá somente quando a dissolução dos constituintes formarem uma concentração chamada de concentração micelar crítica, pois, apenas nesta concentração haverá a formação de agregados de

moléculas formando as micelas, o menor constituinte que formam os liotrópicos. Por outro lado, o menor constituinte para os termotrópicos são as próprias moléculas.

As micelas só ocorrem devido a característica das moléculas anfifílicas apresentarem “dupla personalidade”, ou seja, a região hidrofílica apresenta uma grande afinidade com o solvente, enquanto a cauda não. Assim, na presença de um solvente e numa concentração micelar crítica, as moléculas irão se aglomerar de tal modo que a parte hidrofílica apresentará um contato direto com o mesmo, enquanto a parte hidrofóbica tenderá se repelir.

Em diferentes concentrações micelares crítica e diferentes ranges de temperatura, observa-se os mais diversos tipos de aglomerados, promovendo diferentes morfologias. Entre as existentes para o composto liotrópico, existem algumas que apresentam estruturas típicas de formato cilíndrico (Fig. 1.12(a)), disco (Fig. 1.12(b)) e em lamelas (Fig. 1.12(c)). De acordo com suas estruturas, as mesofases receberam as seguintes denominações: **nemático calamítico**, **nemático discótico** e **fase lamelar**, respectivamente.

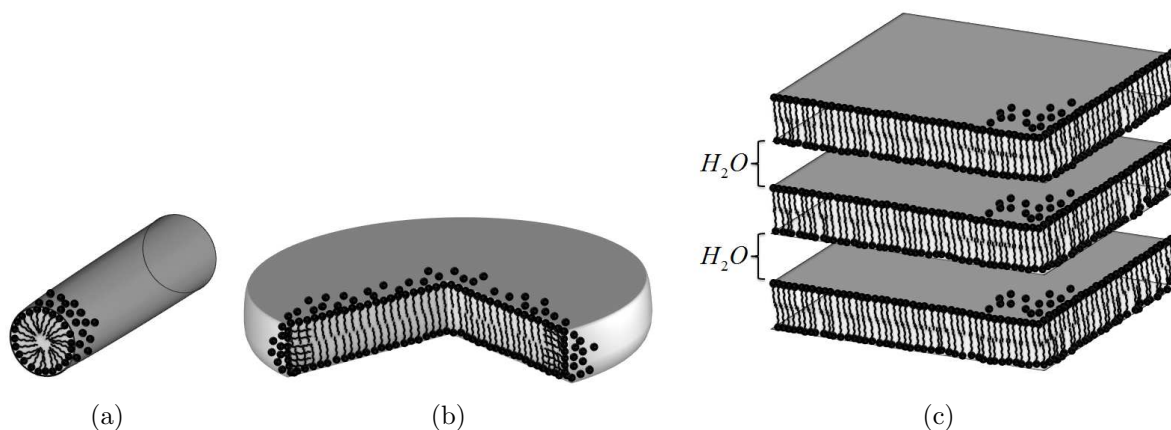


Figura 1.12: Disposição das moléculas em mesofases liotrópicas. (a) Mesofase calamítica; (b) Mesofase discótica; (c) Fase lamelar.

Além das estruturas uniaxiais dos nemáticos, foi evidenciado em 1980 por Saupe [11] uma fase nemática biaxial ( $N_B$ ) entre duas fases nemáticas uniaxiais para o composto liotrópico formado por uma mistura ternária de água deuterada ( $D_2O$ ), decanol ( $D_eOH$ ) e laurato de potássio ( $KL$ ) por meio da técnica de raio-X. A existência e domínio da mencionada

fase são relatada por Saupe por meio de um diagrama de fase, que é mantido constante a concentração de decanol em 6,24 wt%, figura - 1.13.

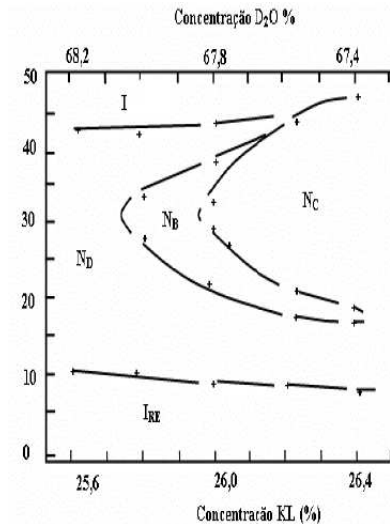


Figura 1.13: Primeiro diagrama de fase proposto por Saupe apresentando uma fase nemática biaxial entre duas fases nemática uniaxiais, utilizando uma concentração de decanol de 6,24 wt%.

A estrutura da fase nemática biaxial é caracterizada por apresentar três vetores diretores ortogonais entre si, representados por:  $\vec{n}$ ,  $\vec{t}$  e  $\vec{m} = \vec{n} \times \vec{t}$ , conforme ilustra figura - 1.14. Com relação à forma estrutural da mesofase biaxial, ainda existe uma certa incerteza com o que ocorre a nível micelar, ou seja, se a referida fase apresenta uma estrutura própria ou é uma mistura de discos e cilindros [12].

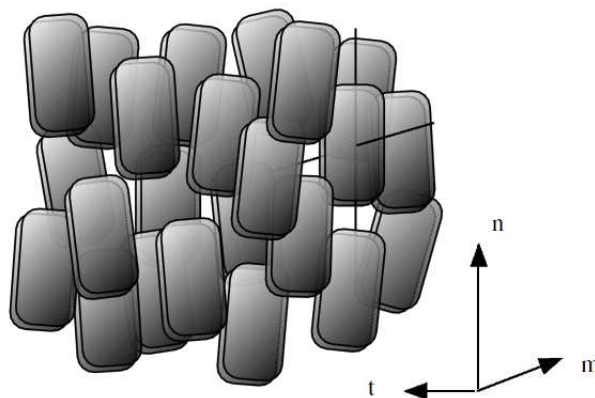


Figura 1.14: Representação da fase nemática biaxial. Sua unidade micelar é representado por um único paralelepípedo.



### 1.3 APRESENTAÇÃO GERAL DO TRABALHO

No presente trabalho, busca-se investigar amostras termotrópicas e liotrópicas por meio da técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Técnica simples, mas de extrema importância na caracterização e reconhecimento das mesofases por meio de suas morfologias e singularidades topológicas apresentadas pelo diretor. Além do mais, é possível investigar o comportamento dinâmico das mesofases quando a amostra é submetida a um range de temperatura e seu comportamento próximo das transições de fase, refletindo o caráter macroscópico das mesofases.

Neste sentido, caracterizou-se os compostos termotrópicos COC (Cholesteril Oleil Carbonate) e  $K_{15}$  através da técnica mencionada e, conjuntamente, foi utilizado um programa de processamento de análise digital de imagem, que fornece os parâmetros estatístico das cores RGB (Vermelho, Verde, Azul), que permitiu caracterizar os pontos de transição de fase, assim como a dinâmica de cada uma.

Da mesma forma, investigou-se duas sequências de fase dos compostos liotrópicos, que são:  $N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C$  e  $I_{RE} \rightarrow N_C \rightarrow I$ . A primeira consistiu em manter a amostra permanentemente orientada via campo magnético, que permitiu caracterizar claramente as transições de fases e, em especial, a segunda. Pois esta, até então, não havia sido identificada simplesmente por observações ópticas. A segunda sequência foi caracterizada não só pelas técnicas mencionadas, mas também pela técnica de refratometria óptica por meio do refratômetro de ABBE e pela técnica de varredura - z (Z-scan), que permitiram determinar os índices de refração linear e não - linear, respectivamente.

Por fim, a organização estrutural desta trabalho é dado da seguinte forma: No capítulo 2, será apresentando os fundamentos teóricos. No capítulo 3, constam as técnicas e arranjos experimentais utilizados para caracterização das mesofases, assim como os diagramas de fases utilizados para preparação das amostras liotrópicas investigadas. No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos por meio das técnicas e discutidos. No capítulo seguinte, consta a conclusão do trabalho, assim como as perspectivas futuras e por último, nos apêndices, aparecerem a determinação do perfil de onda gaussiano do

laser e uma aplicação das técnicas experimentais em outros fluídos complexos, como no caldo da cana - de - açúcar que se encontra ainda em análise e investigação.

## Capítulo 2

# FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 PARÂMETRO DE ORDEM

Uma descrição para mesofase nemática pode ser fornecida por intermédio de um parâmetro de ordem orientacional microscópico ( $S$ ) e seu valor concentra-se entre zero e um ( $0 < S < 1$ ). Para  $S = 1$ , a ordem orientacional seria igual a de um cristal perfeito, enquanto para  $S = 0$  o meio não apresentaria nenhuma ordem orientacional, ou seja, assemelha-se a um sistema isotrópico. Como os cristais líquidos apresentam características intermediária entre um sólido e líquido, suas moléculas apresentam uma tendência de alinhar-se numa determinada direção preferencial descrita pelo vetor diretor  $\vec{n}$ . Mas, tal alinhamento, não se torna perfeito devido a agitação térmica das moléculas, fazendo com que  $S$  esteja entre 0 e 1.

Um meio nemático calamítico é considerado para descrição do parâmetro de ordem, devido à simplicidade de sua simetria. Seja  $\vec{a}$  um vetor unitário ao longo do eixo maior da molécula (ou micela) orientada aleatoriamente e  $\vec{n}$  o vetor diretor orientado na direção - Z, figura - 2.1.

O grau de ordenamento das moléculas (micelas) em torno da direção do vetor diretor  $\vec{n}$  pode ser descrita por meio de uma função de distribuição (eq. 2.1). Segundo P. G. de Gennes e J. Prost [16], a referida equação representa a probabilidade de encontrar o eixo

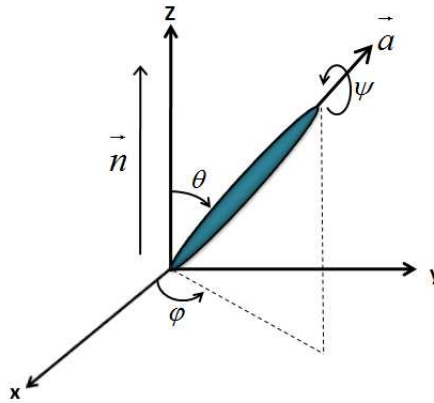


Figura 2.1: Sistema de referência para descrever o parâmetro de ordem do cristal líquido.

de uma molécula num elemento de ângulo sólido  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  em torno da direção  $(\theta, \varphi)$ .

$$f(\theta, \varphi)d\Omega = f(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (2.1)$$

Devido à simetria da fase nemática, a função de distribuição satisfaz algumas propriedades:

- É independente da variável  $\varphi$ .
- $f(\theta, \varphi) \equiv f(\pi - \theta, \varphi)$ , porque a fase nemática é simétrica ao longo do eixo da molécula, ou seja,  $\vec{a} = -\vec{a}$ .

A ordem orientacional para fase nemática pode ser medida também por uma outra equação, que foi, primeiramente, introduzida por V. Tsvetkov [15], dada por:

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle \quad (2.2)$$

A função  $P_2(\cos\theta)$  é o polinômio de Legendre de segunda ordem e o símbolo  $\langle \dots \rangle$  representa a média orientacional sobre todas as moléculas ao longo da direção do vetor diretor  $\vec{n}$ .

Na fase isotrópica, todas as orientações no espaço tem igual probabilidade, assim, o  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$  e o parâmetro de ordem dado por (2.2) se torna nulo,  $S = 0$ . Por outro lado, para uma orientação perfeita ao longo da direção  $\vec{n}$ , tem-se que o valor de  $\theta$  deve

corresponder 0 ou  $\pi$ . Desta maneira, o  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$  resulta num parâmetro de ordem igual a um,  $S = 1$ .

## 2.2 ANISOTROPIA DIELÉTRICA

O alinhamento das moléculas de cristais líquidos ao longo de uma determinada direção pode ser realizada por efeito de tratamento de superfície, criando um ancoramento forte sobre elas ou por campo magnético/elétrico, pois elas são susceptíveis a estes campos.

Por causa da anisometria presente em todas as moléculas, elas exibem-se também um efeito de anisotropia magnética ou elétrica. Como ilustração, considere moléculas com simetria uniaxial em forma de bastonetes, uma consequência desta simetria, implica que a constante dielétrica se diferirá somente em magnitude ao longo do eixo paralelo ( $\varepsilon_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $\varepsilon_{\perp}$ ), conforme ilustra figura - 2.2.

A anisotropia dielétrica é definida como sendo:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \quad (2.3)$$

A direção de alinhamento das moléculas será paralela (perpendicular) à direção do campo, se o sinal da equação (2.3) for positivo (negativo), figura - 2.2. Ainda, na presente figura, a anisotropia dielétrica é demonstrada como um momento de dipolo induzido na molécula para o caso  $\Delta\varepsilon > 0$  e  $\Delta\varepsilon < 0$ , respectivamente. A constante dielétrica é função da temperatura e vai a zero ( $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$ ) na fase isotrópica.

Se fosse aplicado um campo magnético ao invés do campo elétrico, o resultado seria equivalente. As moléculas alinhariam-se paralelamente na direção do campo se a anisotropia magnética for positiva ( $\Delta\chi > 0$ ) ou perpendicular, se  $\Delta\chi < 0$ .

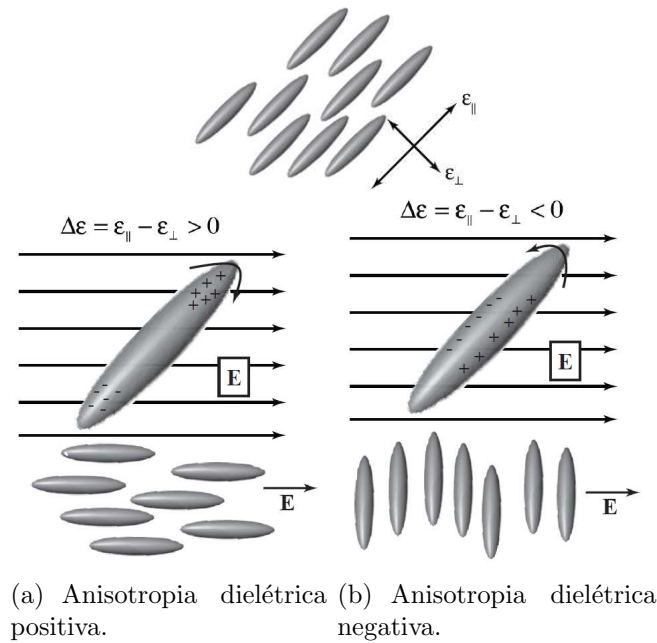


Figura 2.2: Ilustração gráfica da anisotropia dielétrica positiva (a) e negativa (b).

## 2.3 BIRREFRINGÊNCIA

Quando a luz se propaga num meio opticamente isotrópico, as propriedades ópticas serão as mesmas em todas as direções, isto é, existe um único índice de refração. Entretanto, quando ela incide num meio anisotrópico, independente do estado inicial de polarização, a direção de oscilação do campo elétrico pode ser decomposta em duas componentes, conhecidas como raio extraordinário (paralelo à direção do eixo óptico do meio) e raio ordinário (perpendicular à direção do eixo óptico do meio), os quais viajam com velocidades de propagação diferentes. Isto significa que existem dois índices de refração,  $n_e$  e  $n_o$ , relacionados com os raios extraordinário ( $e$ ) e ordinário ( $o$ ). Todavia, um meio que apresenta mais do que um índice de refração é chamado de birrefringente e seu valor é definido por

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.4)$$

O eixo óptico de um sistema (meio uniaxial) refere-se a uma direção específica do meio, no qual uma frente de onda irá se propagar com uma única velocidade, que corresponde um único índice de refração. Para qualquer outra direção de propagação, observam-se dois

índices de refração, isto é, duas frentes de onda se propagando com velocidades diferentes, uma paralela ( $v_{\parallel}$ ) ao eixo óptico e outra perpendicular ( $v_{\perp}$ ), ambas perpendicularmente polarizadas entre si.

A separação de um raio de luz (frente de onda) em dois dá-se o nome de dupla refração (figura - 2.3). Um dos raios refratados, que satisfaz a lei de Snell, é dito ordinário e o outro, que não à satisfaz, é chamado de extraordinário.

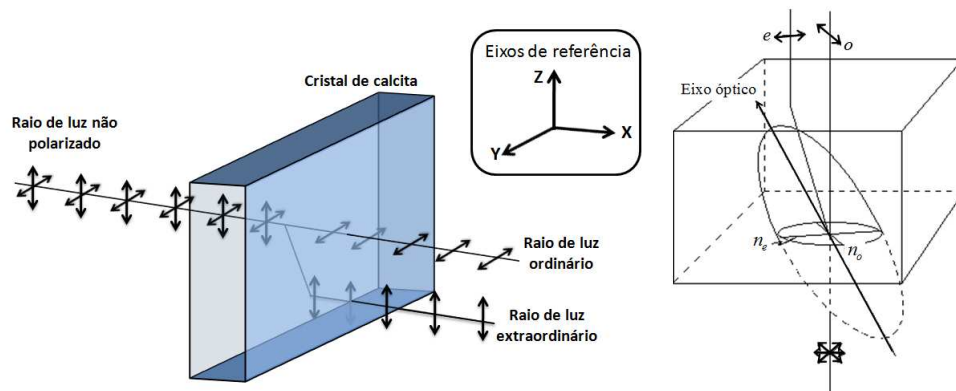


Figura 2.3: A esquerda é ilustrado o fenômeno da dupla refração e a direita é mostrado um raio de luz não polarizado incidindo num meio uniaxial com uma direção não coincidente com a direção do eixo óptico, decompondo-se em dois raios refratados perpendicularmente polarizados entre si, que se propagam em dois caminhos paralelos.

Para os meios birrefringentes, temos duas classificações: **uniaxiais** e **biaxiais**. O primeiro é dito uniaxial, por apresentar as características mencionadas acima, e o segundo, por conter dois eixos ópticos e três índices de refração.

Um meio uniaxial classifica-se ainda de positivo (negativo), se o valor da birrefringência dada pela equação (2.4) é positivo (negativo). A figura - 2.4 ilustra uma fonte de luz no interior de um cristal uniaxial positivo e negativo, que dá origem à ondas ordinárias esféricas e à ondas extraordinárias elipsoidais. O campo elétrico da onda ordinária é sempre perpendicular ao eixo óptico e propaga-se com velocidade  $v_{\perp}$  em todas direções. De modo semelhante, a onda extraordinária só se propaga com  $v_{\perp}$  na direção do eixo óptico, mantendo-se sempre tangente a onda ordinária. Por seu lado, o campo elétrico é paralelo ao eixo óptico e se propaga com velocidade  $v_{\parallel}$ . Se  $v_{\parallel} > v_{\perp}$  o meio é dito uniaxial negativo, caso contrário, o meio é uniaxial positivo.

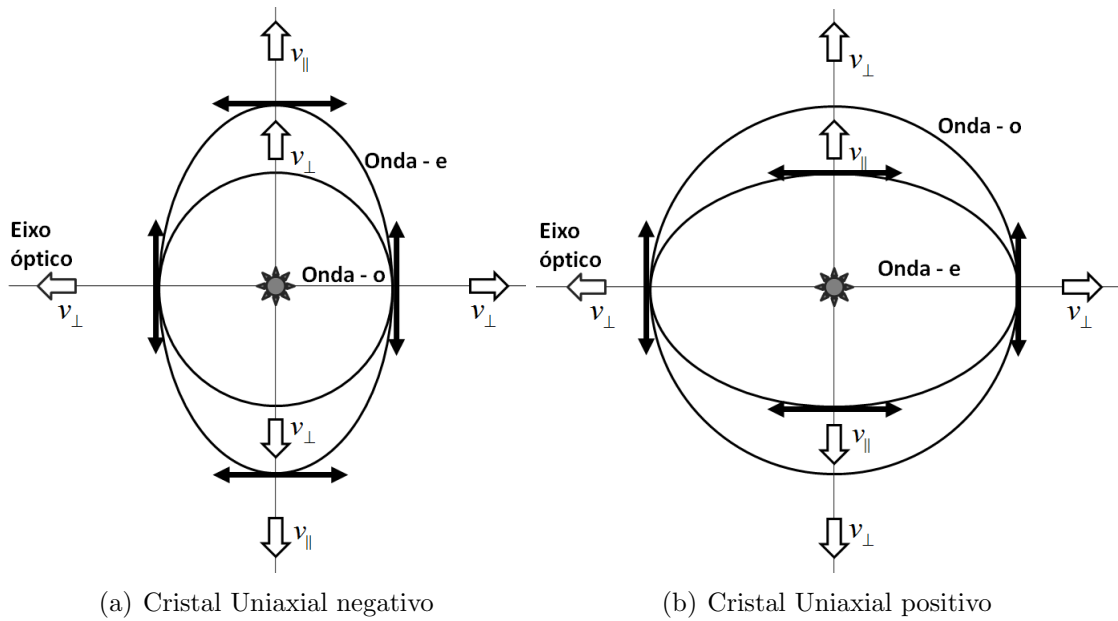


Figura 2.4: Frentes de ondas ordinária e extraordinária se propagando num cristal uniaxial.

Por outro lado, os cristais biaxiais possuem três índices de refração, conforme mencionado, são denominados por  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  ou  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ , respectivamente. Para os cristais biaxiais [17], é sempre observado a relação  $n_z > n_y, n_x$  ou  $n_z < n_y, n_x$ . No primeiro caso, o meio é denominado de biaxial positivo e no segundo de biaxial negativo. Outra maneira para definir os cristais biaxiais como positivo ou negativo, é por meio da determinação do ângulo  $2V$  formado pelos eixos ópticos. Quando o meio passa de um biaxial positivo para um negativo, existe um determinado ponto em que há uma indefinição no eixo óptico do cristal, devido os eixos ópticos estarem perpendiculares entre si, formando um ângulo de  $90^\circ$  [18].

Na figura - 2.5 é mostrada a superfície das frentes de onda se propagando num meio biaxial. No plano XY, é observada uma superfície esférica externa e uma interna elipsoidal e no plano YZ, observa-se uma inversão entre as superfícies esférica e elíptica. Por outro lado, no plano XZ ocorre uma interseção entre as superfícies, que no caso tridimensional haverá quatro intersecções um em cada quadrante. Nestes pontos, existe somente um valor para o índice de refração e, neste caso, os eixos ópticos ficam definidos como a direção do centro do cristal até os pontos de intersecção.



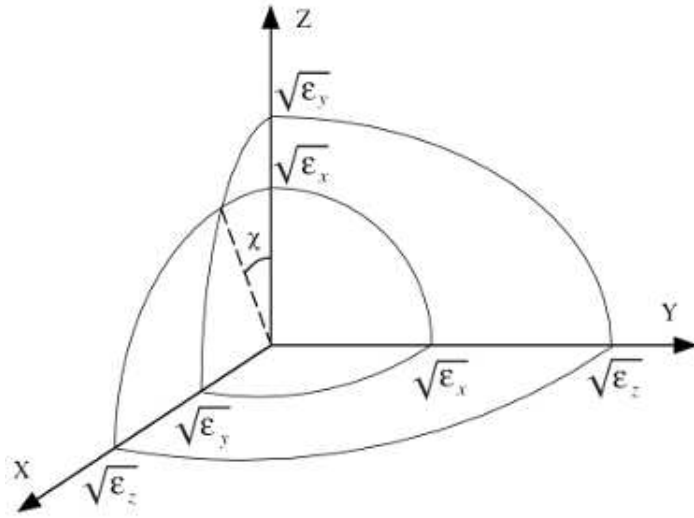


Figura 2.5: Superfície das frentes de onda num cristal biaxial. A linha tracejada representa a direção do eixo óptico.

## 2.4 ÓPTICA LINEAR

Os fenômenos ópticos lineares comparecem na interação da luz (onda eletromagnética) de baixa intensidade com a matéria e podem ser descritos pelas quatro equações de Maxwell, que são:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{livre} \quad (2.5a)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.5b)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.5c)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{real} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.5d)$$

Onde,  $\rho_{livre}$  representa a densidade de cargas livres dentro meio e  $\vec{J}_{real}$  a densidade real de corrente elétrica. Os vetores  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  são os campos elétrico e magnético, respectivamente,  $\vec{D}$  e  $\vec{H}$  são campos auxiliares, que se originam da resposta aos campos elétricos e magnéticos propagando no meio e estão relacionados através das

relações constitutivas:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.6a)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (2.6b)$$

Os vetores  $\vec{P}$  e  $\vec{M}$  correspondem a polarização elétrica e a magnetização macroscópica do meio. A constante  $\varepsilon_0$ , é a permissividade do meio e  $\mu_0$  a permeabilidade magnética. Este resultado macroscópico deve-se da contribuição de todos dipolos elétricos ( $\vec{p}$ ) ou magnéticos ( $\vec{m}$ ), que são induzidos ou orientados na direção do campo  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$ , respectivamente.

A polarização macroscópica depende da intensidade do campo elétrico aplicado. Para baixas intensidades, ela é proporcional ao campo e a constante de proporcionalidade é denominada de susceptibilidade elétrica ( $\chi$ ), escrevendo-a explicitamente têm-se:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.7)$$

De forma semelhante, a magnetização relaciona-se com o campo magnético por meio da susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ):

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (2.8)$$

Em meios em que a polarização ou magnetização é nula, as relações constitutivas tomam a forma:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (2.9a)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.9b)$$

Onde,  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica do meio e  $\mu$  a permeabilidade magnética do meio. A partir das equações de Maxwell, é possível encontrar uma equação de onda para o campo elétrico e magnético, que no vácuo, propagam-se com a velocidade da luz, dada

por:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (2.10)$$

O índice de refração ( $n$ ), é definido como sendo a razão entre as velocidades da luz no vácuo ( $c$ ) e num meio qualquer ( $v$ ) e pode ainda ser escrito em termos da permissividade elétrica e permeabilidade magnética, dada por:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (2.11)$$

A razão  $\mu/\mu_0$  pode ser desprezada, em virtude da maioria dos materiais apresentarem um valor sempre próximo da unidade. Logo, o índice de refração passa depender apenas da constante dielétrica do meio:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} \quad (2.12)$$

### 2.4.1 Interação da luz em meios dielétricos

A interação da radiação eletromagnética em meios dielétricos (lentes, lâminas, ar e etc.) é de grande importância, pois está intimamente relacionada aos fenômenos cotidianos. Nesta interação, os átomos do meio podem reagir com dois modos diferentes em função da frequência da radiação eletromagnética, podendo absorver quando a frequência da onda é igual a um dos seus estados excitados ou dispersá-la, limitando-se somente em alterar sua direção de propagação.

A resposta do meio, segundo o modelo de Maxwell através da interação do campo elétrico ou magnético, é dada por meio constantes ( $\varepsilon, \mu$ ) e, como consequência, o índice de refração também será constante e independente da frequência da onda eletromagnética que interage com o meio. Mas, por outro lado, a experiência tem revelado que o índice de refração depende da frequência.

Para explicar esta dependência, Lorentz sugeriu um modelo simples para interação entre a onda e os átomos/moléculas, que consiste em descrever o movimento dos elétrons como osciladores amortecidos e forçados pelo campo eletromagnético da onda incidente.

Isto se deve porque microscopicamente a nuvem eletrônica dos átomos se deformam sob ação do campo elétrico, induzindo a formação de momentos de dipolos ou a orientação destes na direção do campo quando o meio é polar. Logo, a equação que descreve o comportamento para o  $j$ -ésimo átomo é dado por:

$$m \frac{d^2 \vec{x}_j}{dt^2} + mb_j \frac{d\vec{x}_j}{dt} + m\omega_{0,j}^2 \vec{x}_j = -e\vec{E} \quad (2.13)$$

O segundo termo na eq. (2.13) refere-se a força de amortecimento, que é o responsável pela absorção e dissipação da energia,  $b_j$  é o fator de amortecimento e o terceiro termo, é a força de restituição da deformação da nuvem eletrônica ocasionada pela presença do campo elétrico, que possui a forma da lei de Hooke ( $\vec{F}_j = -K_j \vec{x}_j = -m\omega_{0,j}^2 \vec{x}_j$ ) para pequenas deformações (deslocamentos). Considerando que o campo elétrico e a posição do  $j$ -ésimo elétron sejam governados pelas equações:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.14)$$

$$\vec{x}_j(t) = \vec{x}_{0,j} \cos(\omega t) \quad (2.15)$$

Substituindo-as na eq. (2.13), obtêm-se:

$$\vec{x}_j(t) = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \vec{E}(t) \quad (2.16)$$

Onde,  $\gamma_j = b_j/m$ . O movimento do  $j$ -ésimo elétron dá origem ao momento de dipolo dado por:

$$\vec{p}_j = q\vec{x}_j = \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \vec{E}(t) \quad (2.17)$$

Considerando que o meio possui  $N$  elétrons por unidade de volume e que uma fração ( $f_j$ ) destes elétrons vibram com uma frequência natural de oscilação  $\omega_{0,j}$ . A polarização

( $\vec{P}$ ) do meio ficada dada pela soma dos momentos de dipolo por unidade de volume:

$$\begin{aligned}\vec{P}(t) &= \frac{1}{V} \sum_j \vec{p}_j(t) = \sum_j N f_j \vec{p}_j(t) \\ \vec{P}(t) &= \left[ \frac{Nq^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \right] \vec{E}(t)\end{aligned}\quad (2.18)$$

Comparando este resultado com a equação (2.7), indentifica-se que:

$$\chi = \left[ \frac{Nq^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \right] \quad (2.19)$$

Para meios isotrópico, a constante dielétrica está relacionada com a susceptibilidade elétrica ( $\chi$ ) pela relação:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (2.20)$$

Substituindo a equação (2.19) em (2.20) e usando que  $n^2 = \varepsilon/\varepsilon_0$ , obtêm-se:

$$n(\omega) = \left[ 1 + \frac{4\pi Nq^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

Esta equação é aplicável somente para meios não densos, como os gases. Por outro lado, para meios densos, haveria necessidade de incluir mais termos, pois, cada átomo estaria sob influência dos outros. Neste caso, o campo local sentido pelo j-ésimo átomo ficaria dado por:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (2.22)$$

Substituindo este resultado na eq. (2.17), ou seja, admitindo que  $\vec{E} = \vec{E}_{local}$  e simplificando-a, obtêm-se:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi Nq^2}{3\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} \quad (2.23)$$

Retomando para meios não densos, têm-se que a contribuição do somatório na eq. (2.21) é pequena quando comparada com a unidade. Desta maneira, é possível fazer uma

expansão binomial e considerar apenas o primeiro termo, obtendo:

$$n(\omega) = 1 + \frac{4\pi Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \quad (2.24)$$

Esta expressão ainda pode ser simplificada, de modo que o índice de refração terá uma parte real e outra imaginária, ou seja,  $n = n_R + in_I$ , onde:

$$n_R = 1 + \frac{4\pi Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j(\omega_{0,j} - \omega)}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (2.25)$$

$$n_I = \frac{4\pi Nq^2 \omega}{2\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j \gamma_j}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (2.26)$$

### 2.4.2 Equação de Clausius - Mossoti

Um meio dielétrico com moléculas apolares na presença de um campo elétrico externo ( $\vec{E}_0$ ) induz a formação e alinhamento dos dipolos no mesmo sentido do campo (figura - 2.6). Traçando uma superfície imaginária de raio  $R$  no interior do dielétrico englobando vários dipolos e entre estes, um dipolo específico no centro da superfície. O campo molecular ou local ( $\vec{E}_l$ ) sentido por este, deve-se a soma de três campos elétricos, ou seja,

$$\vec{E}_l = \vec{E}_0 + \vec{E}_{prox} + \vec{E}_P \quad (2.27)$$

O segundo termo na equação deve-se ao campo gerado pelos dipolos próximos, que foram englobados pela superfície, e o terceiro termo deve-se a densidade superficial de cargas de polarização sobre a superfície imaginária, que gera um campo elétrico no mesmo sentido do campo externo e este campo é dado por:

$$\vec{E}_P = \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (2.28)$$

A equação (2.27) pode ser reescrita desprezando o termo  $\vec{E}_{prox}$ . Pois, se os dipolos dentro da esfera estiverem orientados aleatoriamente, como em líquidos, gases e materiais

amorfos, sua contribuição se torna nula. Neste sentido, o campo local fica dado por [21]:

$$\vec{E}_l = \vec{E}_0 + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \quad (2.29)$$

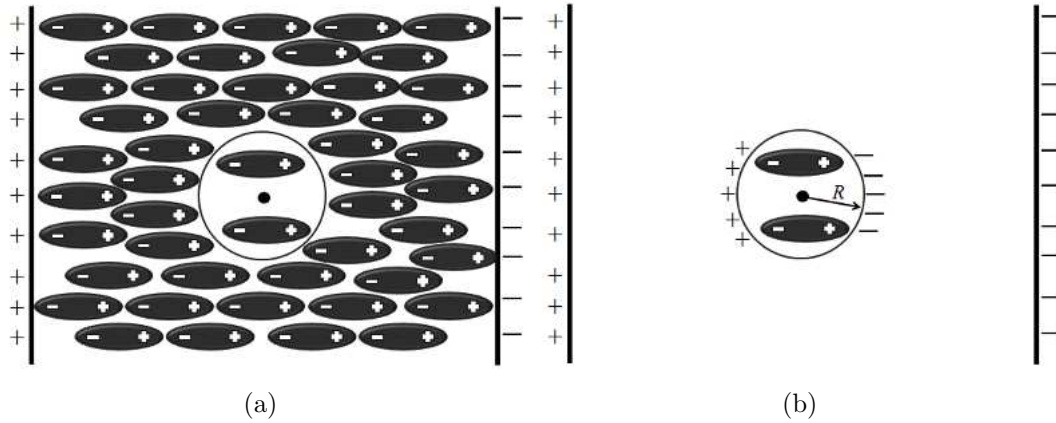


Figura 2.6: Meio dielétrico em um campo elétrico externo  $\vec{E}_0$ .

Como a polarização macroscópica é proporcional ao campo elétrico externo ( $\vec{P} = \chi\vec{E}_0$ ), microscopicamente, pode-se escrever que o momento de dipolo será proporcional ao campo local:

$$\vec{p} = \alpha\vec{E}_l \quad (2.30)$$

ou

$$\vec{p} = \alpha \left( \vec{E}_0 + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \right) \quad (2.31)$$

Onde,  $\alpha$  é a constante de proporcionalidade, denominada de polarizabilidade. Considerando que existe  $n$  dipolos no meio dielétrico, a polarização pode ser expressa da seguinte forma:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i = \frac{n}{V} \vec{p} = N\vec{p} = N\alpha\vec{E}_l \quad (2.32)$$

Substituindo a equação (2.7) em (2.32), obtêm-se a susceptibilidade elétrica do meio (parâmetro macroscópico) em função da polarizabilidade (parâmetro microscópico).

$$\chi = \frac{N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha} \quad (2.33)$$

A equação (2.33) pode ser escrita em termos da constante dielétrica do meio (equação 2.20):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi\alpha}{3} \quad (2.34)$$

Esta relação é conhecida como a equação de Clausius - Mossoti, que relaciona a grandeza microscópica ( $\alpha$ ) com grandezas que podem ser determinadas macroscopicamente. Por fim, é possível obter a equação de Lorentz-Lorenz simplesmente reescrevendo a equação (2.34) em termos dos índices de refração ( $n^2 = \varepsilon$ ), obtendo:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi\alpha N}{3} \quad (2.35)$$

### 2.4.3 Equação de Vuks e parâmetro de ordem

A equação de Vuks consiste em reescrever a equação de Lorentz - Lorenz para um meio anisotrópico, pois agora o índice de refração passa a depender da direção e, conseqüentemente, a polarizabilidade e o índice de refração passam a ser tratados como tensores. Escrevendo a polarizabilidade média como  $\alpha = (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)/3$  e  $n^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/3$  como o índice de refração médio. Assim, a equação (2.35) fica válida para meios anisotrópicos e passa a ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{n_x^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_y^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_z^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N\alpha}{3}(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z) \quad (2.36)$$

É possível obter uma relação direta entre as componentes  $n_i$  e  $\alpha_i$ , fazendo uso das equações da polarização para o meio isotrópico. Usando  $n^2 = \varepsilon$  e as equações (2.7) e (2.20), mostra-se que:

$$\vec{P} = \chi\vec{E} = \left(\frac{(n^2 - 1)\varepsilon_0}{4\pi}\right)\vec{E} \quad (2.37)$$

Substituindo a equação (2.37) na equação (2.27) do campo local, obtêm-se:

$$\vec{E}_l = \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)\vec{E} \quad (2.38)$$



Agora a equação (2.38) em (2.32) resulta em:

$$\vec{P} = \alpha N \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \vec{E} \quad (2.39)$$

As equações (2.37) e (2.38) são válidas para meio isotrópicos. Por outro lado, para meios anisotrópicos  $\alpha$  e  $\varepsilon$  se transformam em tensores de segunda ordem. Supondo que o campo local seja constante em qualquer parte do meio, as equações se transformam da seguinte maneira:

$$P_i = \sum_j \left( \frac{n_{ij}^2 + \delta_{ij}}{4\pi} \right) E_j \quad (2.40)$$

$$P_i = N \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (2.41)$$

Com  $i, j = x, y$  e  $z$ ,  $\alpha_{ij}$  é a polarizabilidade de uma célula unitária e  $N$  o número de células por unidade de volume. Igualando as equações (2.40) e (2.41), obtêm-se uma expressão direta para direções principais da polarização de um cristal:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i \quad (2.42)$$

Onde,  $\langle n^2 \rangle = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/3$  e  $\alpha_i$  representa a polarizabilidade de uma molécula na direção  $i$ . A equação (2.42) é a equação proposta por Vulks, que relaciona uma propriedade microscópica ( $\alpha_i$ ) com um observável macroscópico ( $n_i$ ). A polarizabilidade está relacionada com a refratividade molar pela relação:

$$R_i = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_i \quad (2.43)$$

A variável  $N_A$  representa o número de avogrado. A equação de Vulks pode ser expressa em termos da refratividade molar e do volume molar ( $v$ ):

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{R_i}{v} \quad (2.44)$$

Onde,  $v = N_A/N = M/\rho$ ,  $M$  o peso molar ( $Kg mol^{-1}$ ) e  $\rho$  é a densidade.

Para um meio uniaxial, a polarizabilidade apresenta uma componente paralela e perpendicular, que se relaciona com o parâmetro de ordem  $Q$  dada pelas equações [22]:

$$\alpha_e = \langle \alpha \rangle + \frac{2}{3}Q\Delta\alpha \quad (2.45)$$

$$\alpha_o = \langle \alpha \rangle - \frac{1}{3}Q\Delta\alpha \quad (2.46)$$

Onde,  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = \alpha_e - \alpha_o$ , e  $\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$ . Relacionando as equações (2.45) e (2.46) com a equação de Vulks, obtêm-se duas equações:

$$\frac{4\pi}{3}N\langle \alpha \rangle = \frac{(\langle n^2 \rangle - 1)}{(\langle n^2 \rangle + 2)} \quad (2.47)$$

$$\frac{4\pi}{3}NQ\Delta\alpha = \frac{(n_e^2 - n_o^2)}{(\langle n^2 \rangle + 2)} \quad (2.48)$$

Tomando a razão entre elas, obtêm-se:

$$Q \frac{\Delta\alpha}{\langle \alpha \rangle} = \frac{(n_e^2 - n_o^2)}{(\langle n^2 \rangle - 1)} \quad (2.49)$$

Esta equação permitirá posteriormente estimar o parâmetro de ordem no ponto de birrefringência máxima na fase nemática calamítica entre duas fases isotrópicas.

## 2.5 ÓPTICA NÃO - LINEAR

Os fenômenos ópticos não - lineares são observados apenas quando uma luz intensa interage com a matéria e isso só foi possível com o advento dos primeiros lasers. O marco inicial das primeiras observações não - lineares foi dada por Franken et al. em 1961 [23]. Deste então, o campo da óptica não - linear teve um crescimento contínuo possibilitando diversas aplicações, como na caracterização de materiais e na implementação de dispositivos óptico não-linear nas indústrias.

Entre os fenômenos observados, destacam-se os efeitos eletro-ópticos e térmicos. O

primeiro é observado na ordem de  $ns$ , que se deve a polarização atômica ou molecular induzida pela campo elétrico, e o segundo comparece na ordem de  $ms$ , com o aquecimento da amostra provocada pela absorção da luz do laser.

### 2.5.1 Efeito eletro - óptico

A propagação da luz num meio material induz uma polarização ( $\vec{P}$ ) na direção do campo elétrico ( $\vec{E}$ ). Num ponto de vista microscópico, esta polarização está relacionada a soma dos momentos de dipolos induzidos por unidade de volume. O seu aparecimento se deve a deformação da nuvem eletrônica ocasionada pelo deslocamento relativo das cargas positivas (núcleo) e negativas (nuvem eletrônica). A força associada ao movimento das cargas positivas na direção do campo e negativas na direção oposta é de origem elétrica.

Sob uma luz de baixa intensidade, as cargas elétricas apresentaram um movimento oscilatório harmônico, ou seja, movimentam-se em fase com a direção do campo e apresentará um comportamento linear. Por outro lado, em casos extremos de campos muito intenso, o movimento das cargas se comporta como osciladores não - harmônicos e o meio apresenta uma resposta não - linear. Desta maneira, a polarização pode ser escrita como uma expansão em série do campo elétrico [24, 25]:

$$P = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots + \chi^{(n)}E^n] \quad (2.50)$$

Onde,  $\chi^{(1)}$  representa o tensor de susceptibilidade linear de primeira ordem, que é responsável pelos efeitos ópticos lineares, como o índice de refração e absorção. Enquanto,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ ,  $\dots$ ,  $\chi^{(n)}$  são tensores de ordem dois, três e assim por diante, que representam o grau de não - linearidade da resposta ao meio do campo aplicado. Em virtude da natureza vetorial dos campos ( $\vec{E}$ ,  $\vec{P}$ ) e tensorial ( $\chi^{(n)}$ ), a resposta do meio dependerá de sua simetria, que está relacionada com a resposta do meio quando se inverte o sistema de coordenadas ( $\vec{r} = -\vec{r}$ ). Pois, se  $P(E)$  é uma função ímpar de  $E$ , isto é, se  $\vec{P}$  inverte quando  $\vec{E}$  muda de sentido, as potências pares de  $\vec{E}$  devem ser nulas. Pois as relações entre

as grandezas físicas para meios centro-simétricos devem ser invariantes a uma mudança de coordenadas.

A equação (2.50) pode ser reescrita numa forma tensorial:

$$\begin{aligned} P_i &= \underbrace{\varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j}_{\vec{P}_L} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots}_{\vec{P}_{NL}} \\ \vec{P} &= \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Onde, os índices  $L$  e  $NL$  representam a contribuição linear e não - linear da polarização ( $\vec{P}$ ). O primeiro termo não - linear comparece em meios não - centro - simétricos e é responsável pela geração do segundo harmônico, como a geração da soma ou diferença de frequências, efeito elétrico - óptico ou efeito Pockels. O segundo termo não - linear ( $\chi^{(3)}$ ) pode ocorrer tanto em meios centro - simétricos como não - centro - simétricos e é responsável pela geração do terceiro harmônico, a mistura de frequências, a auto - modulação de fase, o efeito elétrico - óptico quadrático ou efeito Kerr. Os outros termos não lineares são desprezados ao menos que se procure investigar a ressonância do material.

O campo elétrico aplicado no meio pode ser escrito como uma soma de campos com diferentes frequências de oscilação ( $\omega_n$ ):

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_n \vec{E}'_n(\vec{r}, t) e^{-i(\vec{k}_n \cdot \vec{r} - \omega_n t)} + c.c. \quad (2.52)$$

Onde,  $c.c$  representa o complexo conjugado,  $\vec{E}'_n$  a amplitude do campo elétrico,  $k_n$  o vetor de onda e  $\omega_n$  a frequência angular. Da mesma forma, pode-se expressar a polarização:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_n \vec{P}'_n(\vec{r}, t) e^{-i(\vec{k}_n \cdot \vec{r} - \omega_n t)} + c.c. \quad (2.53)$$

Os fenômenos não - lineares podem ser descritos pelas equações de Maxwell, devido eles serem oriundos da interação da luz de alta intensidade com a matéria. Desta maneira,

pode-se substituir a equação (2.52) em (2.6), obtendo:

$$\vec{D} = \vec{D}_L + \vec{P}_{NL} \quad (2.54)$$

Onde,  $\vec{D}_L = \varepsilon_0 (\vec{E} + \chi^{(1)} \vec{P})$  representa a contribuição linear. A equação que descreve uma onda se propagando num meio não - linear (com  $\vec{M} = \vec{J}_{real} = 0$ ) pode ser obtida tomando o rotacional na equação (2.5c), trocando a ordem da derivada espacial com a temporal e usando a equação (2.5d) é possível obter a seguinte relação:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.55)$$

A equação (2.55) tem a forma da equação de onda não homogênea, onde a polarização não linear atua como fontes de novas componentes de frequências do campo eletromagnético. Esta equação pode ser escrita no espaço das frequências por meio da transformada de Fourier:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{n_\omega^2 \omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{P}_{NL}(\vec{r}, \omega) \quad (2.56)$$

Quando a luz incidente é composta por mais de uma frequência, pode-se mostrar que a polarização consistirá de vários termos oscilantes em diferentes combinações destas frequências. Por exemplo, se o campo total consiste de duas frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , a polarização não - linear de segunda ordem oscilarão nas frequências:  $2\omega_1$ ,  $2\omega_2$ ,  $\omega_1 + \omega_2$ ,  $\omega_1 - \omega_2$  e termos de frequência zero.

Agora, quando a luz incidente possui vários termos oscilantes, a polarização não - linear pode ser expressa em termos do fator de degenerescência ( $D$ ), que representa o número de permutações das distintas frequências do campo aplicado. No caso da polarização de segunda ordem, têm-se:

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 D \sum_{j k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (2.57)$$

Onde, os índices  $i, j$  e  $k$  se referem as coordenadas cartesianas,  $n$  e  $m$  representam as

frequências e a soma  $\omega_n + \omega_m$  é mantida fixa, enquanto  $\omega_m$  e  $\omega_n$  podem variar livremente. Como ilustração considere a geração da soma de duas frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , com  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Neste caso, a  $i$ -ésima componente da polarização (eq. 2.57) fica expressa da seguinte forma:

$$P_i(\omega_3) = 2\varepsilon_0 \sum_{j k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (2.58)$$

Neste caso, o fator de degenerescência é igual a dois, porque  $\omega_1 \neq \omega_2$ , ou seja, são frequências distinguíveis. Por outro lado, se tivesse considerado a geração do segundo harmônico ( $\omega_3 = \omega_1 + \omega_1 = 2\omega_1$ ), teria-se que as frequências seriam indistinguíveis, assim, o fator de degenerescência fica igual a um ( $D = 1$ ) e a amplitude da polarização na  $i$ -ésima componente fica:

$$P_i(\omega_3) = \varepsilon_0 \sum_{j k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_1) E_j(\omega_1) E_k(\omega_1) \quad (2.59)$$

Neste contexto, pode-se dizer que o fator de degenerescência determina se os campos são ou não fisicamente distinguíveis. Por exemplo, dois campos com mesma frequência serão distinguíveis quando se propagarem em direções diferentes. Também a parte negativa da frequência do campo real é considerada distinguível da parte positiva da frequência, ou seja, os campos têm diferentes frequências. Para frequências negativas, é importante notar que  $\vec{E}_{-\omega} = \vec{E}_{\omega}^*$ , porque o campo que varia rapidamente é a quantidade matemática real.

A equação (2.57) pode ser generalizada para ordens superiores, por exemplo, quando três frequências  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$  estão presentes. A  $i$ -ésima componente da polarização de terceira ordem fica dada por:

$$P_i(\omega_4) = \varepsilon_0 D^{(3)} \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \quad (2.60)$$

Onde,  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ .

Neste caso, o fator de degenerescência apresenta três valores:  $D^{(3)} = 1$ , quando todos campos são iguais ou não - distinguíveis;  $D^{(3)} = 3$ , quando dois são não - distinguíveis e por último  $D^{(3)} = 6$ , quando todos os campos são distinguíveis.

As relações de simetria presente no tensor de susceptibilidade não - linear implicam numa simplificação dos termos. A simetria presente nas equações (2.57) e (2.60) mostra que não faz diferença física na ordem dos produtos da amplitude do campo. Deste modo, um troca na ordem do produto  $E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)$  pelo produto  $E_k(\omega_2)E_j(\omega_1)$  não afeta o valor ou o sinal da  $i$  - ésima componente da polarização não - linear. A susceptibilidade não - linear deve refletir esta simetria. Mas, é importante observar, nesta troca, que ambas frequências e subscritos para as coordenadas cartesianas são trocados simultaneamente. Esta propriedade da susceptibilidade não - linear é conhecida como simetria de permutação intrínseca e ela permite escrever a polarização em termos do fator de degenerescência, deixando-a numa forma mais compacta. Por exemplo, para o caso da susceptibilidade não - linear de terceira ordem, têm-se que:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{iljk}^{(3)}(\omega_4; \omega_3, \omega_1, \omega_2) = \chi_{iklj}^{(3)}(\omega_4; \omega_2, \omega_3, \omega_1) = etc \quad (2.61)$$

em outras palavras, se algum dos subscritos ( $ijkl$ ) são permutados, então a susceptibilidade permanecerá invariável contando que os correspondentes conjunto de subscritos (1, 2, 3) sejam também permutados. Isto permanece válido até para frequências negativas, mas, deixa de ser válido para o par de subscritos ( $i, 4$ ). A mesma relação é válida para qualquer ordem, o que permite sua generalização.

Existe uma outra notação usada na segunda ordem da óptica não - linear. Frequentemente a susceptibilidade é representada pelo tensor  $\vec{d}$ :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2}\chi_{ijk}^{(2)} \quad (2.62)$$

Onde, os dois últimos índices ( $jk$ ) são assumidos como simétricos, o que permite simplificar a notação para  $d_{ijk}$  contraindo seus dois últimos índices,  $d_{ijk} \rightarrow d_{il}$ . Os subscritos podem ser expressos em números (123) ao invés das letras ( $xyz$ ). A relação entre  $l$  e  $jk$  está explicada na tabela - 2.1.

A utilidade desta notação é que os  $d$  - coeficientes podem ser expressos como elementos de uma matrix  $3 \times 6$  ao invés de uma matrix  $3 \times 3 \times 3$ .

i:	x = 1	y = 2	z = 3			
l:	1	2	3	4	5	6
jk:	11	22	33	23 = 32	31 = 13	12 = 21

Tabela 2.1: A simetria da permutação intrínseca é usada para contrair os dois últimos subscritos e escrever  $d_{il}$  no lugar de  $d_{ijk}$ .

Uma outra forma da simetria de permutação é a simetria de Kleinman [26], que surge quando a susceptibilidade exhibe uma dispersão desprezível sobre a faixa de frequência de interesse. Assim, além de todas frequências estar longe de alguma frequência do material, esta simetria requer a não existência de ressonância entre as frequências consideradas. Desta maneira, as frequências são indistinguíveis e a susceptibilidade se torna independente da frequência, em consequência os índices podem ser permutados sem permutar as frequências. Um caso particular é a geração do segundo harmônico, onde seus elementos satisfazem as seguintes relações

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} \quad (2.63)$$

A susceptibilidade não linear também reflete a simetria estrutural do material. Isto é importante em muitos casos, porque reduz grandemente o número de termos diferentes de zero e independentes do tensor que é necessário para descrever o sistema. Uma consequência imediata disto é que todos os materiais que têm um centro de simetria de inversão possuem todos elementos de todos tensores de susceptibilidade par são identicamente iguais a zero. Portanto, os processos não - lineares de ordem par nestes materiais não são possíveis.

### 2.5.2 Efeito Kerr

O efeito Kerr ou o efeito electro-óptico quadrático é uma mudança no índice de refração de um material em resposta à intensidade de um campo elétrico associado com os intensos feixes dos lasers e o índice de refração do material passa a ser  $n = n_0 + \Delta n$ , onde  $\Delta n$  é o incremento ou a mudança no índice de refração induzido pelo laser. Para materiais sem



centro - de - simetria ( $\chi^{(2)} = 0$ ) a polarização do meio fica:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(3)}E^3 = \underbrace{[\chi^{(1)} + \chi^{(3)}|E|^2]}_{\Delta\chi} E \quad (2.64)$$

O índice de refração linear de um meio é dado por  $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$ . Logo se pode associar a mudança no índice de refração com a mudança na susceptibilidade ( $\Delta\chi$ ) e escrevê-lo da seguinte forma:

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{1 + \Delta\chi} = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)}|E|^2} = \sqrt{n_0^2 + \chi^{(3)}|E|^2} \\ &= n_0 \sqrt{1 + \frac{\chi^{(3)}|E|^2}{n_0^2}} \end{aligned} \quad (2.65)$$

Se a contribuição  $\chi^{(3)}|E|^2/n_0^2 \ll 1$ , a equação acima pode ser expandida e ser escrita como:

$$n = n_0 + \frac{\chi^{(3)}|E|^2}{2n_0} = n_0 + n_2 I \quad (2.66)$$

Onde  $n_2 = \chi^{(3)}/n_0^2 \varepsilon_0 c$  é o índice de refração não - linear (ou coeficiente de índice de refração não - linear) e sua unidade no sistema CGS é o *esu*, a variável  $I$  representa a intensidade do feixe que é dado por  $I = cn_0 \varepsilon_0 |E|^2/2$ .

Da equação (2.66) observa-se que a mudança no índice de refração ( $\Delta n = n_2 I$ ) está relacionada com a intensidade do feixe óptico ( $I$ ), onde  $n_2$  é uma constante específica do material . A mudança no índice de refração descrita pela equação (2.66) é algumas vezes chamada de efeito Kerr óptico em analogia com o tradicional efeito Kerr eletro - óptico, no qual o índice de refração do material muda proporcionalmente com o quadrado da amplitude do campo elétrico estático aplicado.

### 2.5.3 Efeito térmico

O efeito térmico é o aquecimento de um material induzido por um feixe de laser, que é originado pela absorção da luz pelo material. Este efeito pode levar a mudança no índice

de refração do material, a modificação da propagação do feixe incidente e outros efeitos. A mudança do índice de refração de origem térmica é dada pela seguinte expressão:

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r}, t) \quad (2.67)$$

Onde  $dn/dT$  é um parâmetro característico do meio e frequentemente é chamado de coeficiente termo - óptico,  $\Delta T$  é o incremento na temperatura do material induzido pelo feixe do laser. A mudança na temperatura da amostra ( $\Delta T(\vec{r}, t)$ ) obedece a equação de transporte de calor [24]:

$$\rho_0 C \frac{\partial \Delta T(\vec{r}, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \Delta T(\vec{r}, t) = \alpha I(\vec{r}, t) \quad (2.68)$$

Onde  $\rho_0$  é a densidade,  $C$  o calor específico,  $\kappa$  é a condutividade térmica,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do meio e  $I(\vec{r}, t)$  é a intensidade do laser. O segundo termo na equação (lado esquerdo) refere-se ao processo de difusão do calor na amostra e o termo no lado direito representa a fonte de calor fornecida pelo laser. A equação (2.68) ao ser resolvida com alguma condição de contorno apropriada a circunstância física, fornece o perfil de distribuição de temperatura, e assim o índice de refração em qualquer ponto do material pode ser encontrado usando a equação (2.67).

O fenômeno térmico não se manifesta por igual em todas as fases líquido - cristalinas. No caso dos termotrópicos na fase isotrópica, a variação no índice de refração é devido, principalmente, a uma mudança na densidade que segue a um aumento na temperatura. Já na fase nemática, a mudança no índice de refração é altamente dependente da temperatura através de sua dependência com o parâmetro de ordem escalar ( $S$ ) e também depende, em menor medida, da densidade. Neste caso, a mudança no índice de refração é:

$$\Delta n = \frac{dn}{dS} \frac{dS}{dT} \Delta T \quad (2.69)$$

### 2.5.4 Efeito de auto - modulação de fase

A velocidade de propagação da onda eletromagnética é igual à razão entre velocidade da luz e o índice de refração do meio, ou seja,  $v = c/n$ . Neste caso, se o índice de refração aumenta, conseqüentemente o número de oscilações por unidade de comprimento aumenta. Por outro lado, num meio tipo Kerr, a frequência de oscilações por unidade de comprimento passa a depender da intensidade do feixe. Assim, pode-se dizer que a fase da onda fica modulada pela intensidade do próprio feixe e este efeito é denominado de auto modulação da fase.

A diferença de fase adquirida pelo feixe com intensidade  $I$ , percorrendo uma distância  $L$  em um meio, é:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} L = \frac{2\pi n(I)}{\lambda_0} = \frac{2\pi L}{\lambda_0} (n_0 + n_2 I) \quad (2.70)$$

e sua alteração fica dado por:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi n_2 I L}{\lambda_0} \quad (2.71)$$

### 2.5.5 Efeito de auto - focalização e auto - desfocalização

O efeito que está associado a auto - focalização ou auto - desfocalização do feixe óptico, é um efeito que depende fortemente do perfil transversal da intensidade do feixe e este é um efeito de lente induzida pelo meio não - linear (meio Kerr), ou seja, o meio pode se comportar como uma lente convergente ou divergente dependendo do sinal de sua não - linearidade.

Para compreendê-lo melhor, considere um feixe com perfil gaussiano se propagando num meio Kerr óptico. A intensidade deste feixe apresenta um valor máximo em seu centro e diminui a medida que se afasta e como a intensidade do feixe modula o índice de refração que por sua vez modula a velocidade do feixe segundo a relação  $v = c/n(I)$ . Então, segundo o principio de Huygens ( no qual, cada ponto da frente de onda se comporta com uma fonte pontual de ondas independentes, mas em fase com todos os outros pontos desta

frente), o feixe do laser irá convergir ou divergir caso o índice de refração não - linear ( $n_2$ ) seja maior ou menor que zero, conforme ilustra a figura - 2.7.

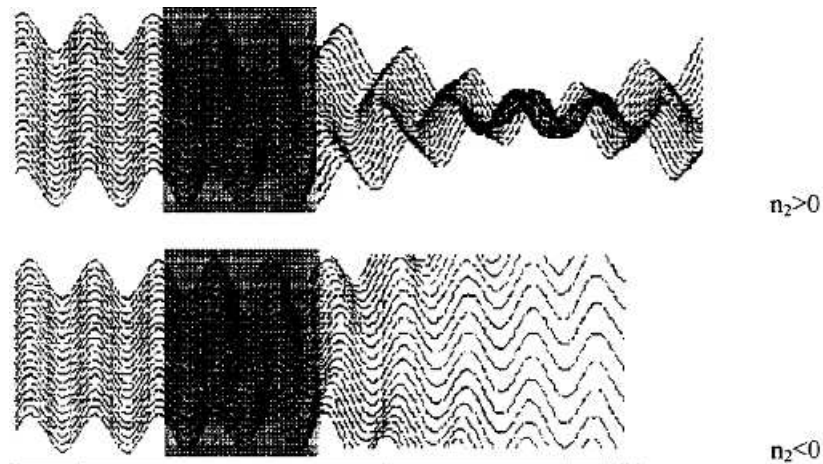


Figura 2.7: Modulação de fase dentro de duas amostras com não - linearidades de sinais contrários. A primeira figura mostra o efeito de auto - focalização e a segunda o efeito de auto - desfocalização.

Se o mecanismo que origina a refração não - linear é o efeito Kerr óptico, a lente induzida é denominada de lente Kerr, entretanto, se o efeito é térmico a lente induzida é referida como lente térmica.

## 2.6 TÉCNICA DE VARREDURA - Z

A partir do desenvolvimento dos lasers foi desenvolvido diferentes métodos experimentais para determinação de propriedades ópticas não - lineares de terceira ordem. Mas, muitas das técnicas experimentais exigem um aparato experimental extremamente complexo, entretanto, em 1989 Sheik - Bahae e colaboradores [27, 28], desenvolveram um aparato experimental simples denominado de varredura - z ou Z-scan, sua técnica teve fácil aceitação principalmente em relação ao método utilizado quanto na simplicidade do arranjo experimental. Ela permite determinar o índice de refração e absorção não - linear, bem como seus respectivos sinais, apresenta uma simplicidade na análise dos dados e, além disso, uma alta sensibilidade de medida.

Esta técnica está baseada na distorção espacial do feixe devido a auto - modulação de fase ou pela auto - focalização e desfocalização do feixe pela amostra.

A figura - 2.8(a) mostra o arranjo experimental da técnica de varredura - z. Esta consiste em focalizar um feixe com perfil gaussiano, mediante uma lente na posição  $z = 0$ , ou seja, em seu plano focal. Desta maneira, é medido o sinal da transmitância normalizada  $T_N(z)$  em função da posição da amostra com relação a potência transmitida com a amostra longe da região focal, onde a intensidade é suficientemente pequena para desprezar qualquer efeito não-linear. Em forma matemática fica:

$$T_N(z) = \frac{P(z)}{P(z \gg z_0)} \quad (2.72)$$

Onde  $P(z)$  representa a potência do feixe na posição  $z$  e  $z_0$  é o parâmetro confocal do feixe gaussiano. A figura - 2.8(b), ilustra um modo qualitativo do resultado de uma medida de varredura - z. O gráfico ilustra uma curva típica de um meio material com índice de refração não - linear positivo ( $n_2 > 0$ ). Observe que no início da medida, a partir de uma posição à esquerda, e longe do plano focal da lente ( $z \ll 0$ ), isto é, próximo da lente. Nesta posição a intensidade do feixe é baixa, a refração não - linear é desprezível, e a transmitância permanece praticamente inalterada. Quando a amostra se aproxima do foco ( $z = 0$ ), a intensidade do feixe aumenta induzindo a auto - focalização. Deste modo, a refração não - linear positiva moverá o ponto focal efetivo para mais perto da amostra causando uma grande divergência do feixe no campo distante e uma consequente redução da luz detectada após a abertura.

Quando a amostra está posicionada no plano focal da lente ( $z = 0$ ), a mesma se comporta como uma lente fina, resultando numa mínima mudança no padrão do perfil transversal do feixe no campo distante, e com isto, a transmitância assume o mesmo valor que teria quando a amostra está numa posição muito distante do foco. Quando a amostra é movida para depois do foco ( $z > 0$ ), a auto - focalização colima o feixe resultando no aumento da intensidade da luz detectada através da abertura. Transladando a amostra para longe do plano focal em direção ao detector ( $z \gg 0$ ), a intensidade do feixe é novamente reduzida, tornando os efeitos não - lineares desprezíveis e a transmitância

volta ao mesmo valor constante do início da varredura ( $z \ll 0$ ).

Por outro lado, se o sinal da não - linearidade fosse negativo, o sinal da transmitância seria invertido, ou seja, no lugar do vale haveria um pico e vice - versa.

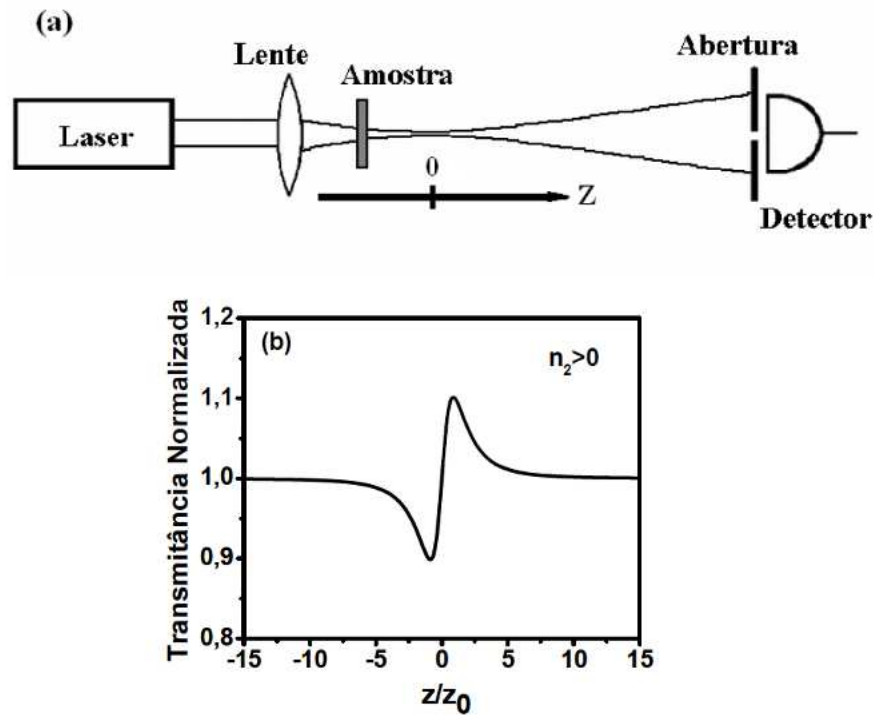


Figura 2.8: (a) Arranjo experimental da varredura -  $z$  e (b) curva típica da transmitância para uma amostra com  $n_2$  positivo.

Por fim, a referida técnica apesar de apresentar uma simplicidade num todo, ela exige alguns cuidados experimentais para minimizar os erros durante as medidas. Dentre os mais importantes, comparecem as flutuações na linha da rede, que podem induzir uma flutuação na potência do laser, as impurezas e imperfeições no vidro do porta amostra.

### 2.6.1 Técnica de Varredura - Z com resolução temporal

Esta técnica é uma mudança ocorrida no modelo proposto por Sheik-Bahae, que foi proposta por Oliveira et al. [29]. A alteração no modelo, deve-se a introdução de um chooper no arranjo experimental, o que permite determinar a transmitância normalizada com resolução temporal, ou seja, permite normalizar a transmitância em qualquer tempo pelo valor da transmitância em  $t = 0$ , eliminando assim, qualquer efeito indesejável que varie com a posição da amostra, como exemplo, espalhamento por defeitos, impurezas ou deformações permanentes na amostra. Logo, a transmitância normalizada é obtida dividindo-se a potência calculada pela abertura num tempo  $t$  pela potência normalizada em  $t = 0$ :

$$T_N(t) = \frac{P(z, t)}{P(z, t = 0)} \quad (2.73)$$

A figura - 3.10 (pag. 60) mostra o arranjo experimental com a introdução do chooper. O princípio de funcionamento é equivalente ao caso anterior, mas agora, o feixe do laser é pulsado ( $18Hz$ ) enquanto amostra é transladada ao longo do eixo  $z$  (direção de propagação do feixe).

No instante inicial de uma medida, não há acúmulo de calor suficiente pela amostra para mudar seu índice de refração. Com o decorrer do tempo, a amostra absorve parte da luz que é convertida em calor, provocando uma mudança em seu índice de refração. Agora, o sinal no detector pode aumentar ou diminuir conforme a posição da amostra em relação ao foco ( $z = 0$ ) e este pode ser acompanhado por um osciloscópio, desde que, o fotodetector seja suficientemente rápido, conforme ilustra a figura - 2.9.

A curva da transmitância normalizada em função da posição é ilustrada na figura - 2.10, cada ponto da curva, é obtido tomando a razão da transmitância do sinal num tempo  $t \sim 33ms$  (final da medida) pelo sinal no instante  $t = 0$  (início da medida).

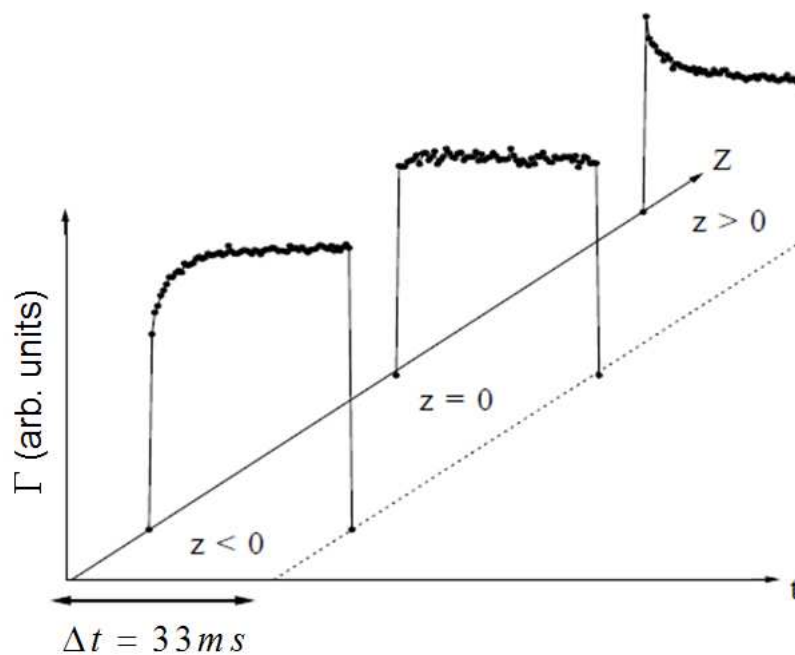


Figura 2.9: Curva da transmitância para uma amostra nemática calamítica ( $n_2 < 0$ ). Em posições  $z < 0$ , o sinal é crescente com o tempo, em  $z = 0$ , a resposta do meio é um pulso quadrado e para posições  $z > 0$ , o sinal é decrescente com o tempo.

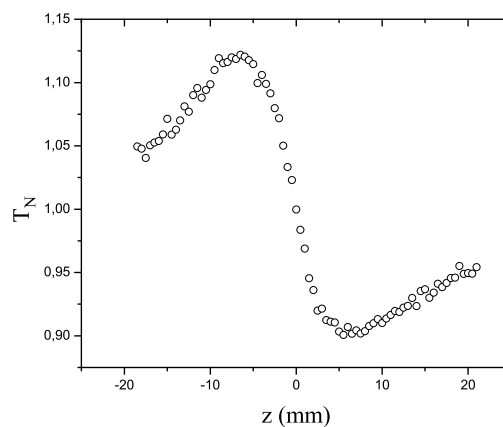


Figura 2.10: Exemplo de uma curva típica da transmitância normalizada em função da posição para uma amostra com  $n_2 < 0$ .

## 2.7 MODELOS TEÓRICOS

Nas duas seções seguintes serão apresentados os modelos teóricos que permitem determinar as propriedades não-lineares do meio tipo Kerr. Dois fenômenos são decorrentes quando um feixe de laser incide num meio deste tipo, um relaciona-se à



auto-focalização ou auto-desfocalização do feixe incidente e o outro está relacionado a mudança na fase ( $\Delta\phi_{NL}$ ) da frente de onda, gerando padrões de interferência. Este fenômeno denomina-se auto-modulação de fase.

A forma da fase não-linear depende do tipo do meio (cristal semiconductor, líquido, cristal líquido, etc) e das condições experimentais utilizadas (comprimento de onda do feixe, comprimento do pulso de excitação da amostra, espessura da amostra, etc). Para uma não-linearidade do tipo eletrônica (efeito Kerr óptico), pode-se escrever:

$$\Delta\phi_{NL}^E = \frac{2\pi}{\lambda} L n_2 I(r) \quad (2.74)$$

Onde  $I(r)$  é a intensidade do feixe incidente numa dada posição radial,  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe no vácuo e  $L$  a espessura da amostra.

Por outro lado, para uma não-linearidade de origem térmica, a fase não-linear pode ser escrita como:

$$\Delta\phi_{NL}^T = \frac{2\pi}{\lambda} L \frac{dn}{dT} \Delta T(r) \quad (2.75)$$

Por fim, abaixo será apresentado os modelos teóricos e do cálculo da transmitância em uma medida de Z-scan.

### 2.7.1 Modelo de Sheik - Bahae

Uma expressão analítica da dependência da transmitância normalizada com a posição da amostra foi obtida Sheik - Bahae e colaboradores [28]. Em seu modelo teórico é considerado: a) o feixe do laser incida sobre uma amostra fina ( $L \ll z_0$ ) de um material não-linear, esta condição garante que mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra devido a difração são desprezíveis; b) A intensidade do feixe não decresce no percurso sobre a amostra ( $\alpha$  pequeno); c) a íris encontra-se posicionada numa distância suficientemente grande para que seu diâmetro seja pequeno quando comparado com o diâmetro do feixe; d) a distorção da fase não-linear é pequena ( $\Delta\phi_{NL}^E \ll 1$ ). Levando tais considerações

obtêm-se para a transmitância normalizada  $T_N$ :

$$T_N(z) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)} \quad (2.76)$$

onde  $x = z/z_0$  é a coordenada da posição normalizada e  $\Delta\phi_0$  é a variação de fase não-linear dada por:

$$\Delta\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{4\pi L I_0}{c n_0} n_2 \quad (2.77)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $I_0$  a intensidade do feixe sobre o eixo na posição do foco.

Fazendo um ajuste teórico dos dados experimentais com a equação (2.76) utilizando  $\Delta\phi_0$  como um parâmetro de ajuste é possível determinar o valor  $n_2$ ; . Por outro lado, Sheik-Bahae e colaboradores [28] também estabeleceram uma relação empírica entre a variação de fase não linear  $\Delta\phi_0$  e a diferença dos valores no pico e no vale da curva de transmitância normalizada  $\Delta T_{N(p-v)}$  (parâmetro obtido da curva experimental), dado por:

$$T_{N(p-v)} \cong 0,406|\Delta\phi_0|$$

### 2.7.2 Modelo de Lente Térmica

A formação da lente térmica se deve a interação do laser pulsado com o material, levando-o o seu aquecimento. A difusão de calor no meio proveniente deste aquecimento  $\Delta T(\vec{r}, t)$ , fará com que este processo seja não local (lente térmica não Kerr) e, conseqüentemente, induz um gradiente transversal no índice de refração  $n$ , sendo a variação não-linear do índice de refração,  $\Delta n(\vec{r}, t)$ , dada pela expressão:

$$\Delta n(\vec{r}, t) = \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r}, t) \quad (2.78)$$

Portanto, a mudança na fase da onda do feixe incidente será dada pela expressão:

$$\Delta\phi_{NL}(\vec{r}, t) = \frac{2\pi}{\lambda} L \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r}, t) \quad (2.79)$$

A partir destas equações, diferentes modelos foram propostos para curvas de transmitância para a varredura -  $z$  [30, 31] e, eles se diferem pelas hipóteses sobre a distribuição de calor dentro da amostra, a qual determina o perfil do atraso de fase da onda [32, 33].

O ajuste dos nossos resultados experimentais foi obtido pelas expressões teóricas derivadas por Carter e colaboradores [33]. A equação da transmitância normalizada pode ser obtida considerando que o perfil da distribuição de calor seja parabólico (proporcional a  $r^2$ ) e o regime seja estacionário, ou seja, quando as taxas de geração e difusão de calor forem iguais.

$$T_N(z) = \frac{I(z, t = 0) - I(z, t = \infty)}{I(z, t = \infty)} = \theta \frac{2x}{1 + x^2} + \theta^2 \frac{1}{1 + x^2} \quad (2.80)$$

onde  $x = z/z_0$  é a coordenada normalizada e

$$\theta = \frac{\alpha L P_0}{k \lambda} \left( -\frac{dn}{dT} \right) \quad (2.81)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear,  $k$  a condutividade térmica e  $P_0$  a potência incidente do laser na posição do foco ( $z = 0$ ).

Pelo modelo de Sheik-Bahae, a diferença da transmitância nas posições de pico e vale  $\Delta T_{N(p-v)}^{TLM}$  pode ser relacionada ao parâmetro  $\theta$  com a suposição de que  $\theta \ll 1$ ,

$$\Delta T_{N(p-v)}^{TLM} \cong 2\theta \quad (2.82)$$

O modelo da lente térmica prevê à dependência temporal do sinal da seguinte forma:

$$I(z, t) = I(z, 0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \left( \frac{2x}{1 + x^2} \right) + \left[ \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right]^2 \left( \frac{1}{1 + x^2} \right) \right\}^{-1} \quad (2.83)$$

onde

$$t_c = \frac{\omega^2 \rho C}{4K} = \frac{\omega^2}{4D} \quad (2.84)$$

Onde  $t_c$  é a constante de tempo característica do processo de difusão de calor,  $\rho$  é a densidade,  $C$  o calor específico da amostra,  $D$  a difusividade térmica e  $\omega = \omega_0 \sqrt{1+x^2}$  é a largura do feixe laser. A transmitância normalizada é dada por:

$$T_N^{TLM} = \frac{I(z, t)}{I(z, 0)} = \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \left( \frac{2x}{1+x^2} \right) + \left[ \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right]^2 \left( \frac{1}{1+x^2} \right) \right\}^{-1} \quad (2.85)$$

Usando a suposição de que a diferença de fase é pequena ( $\theta \ll 1$ ), o termo quadrático em  $\theta$  pode ser desprezado e a equação (2.85) fica escrita da seguinte forma:

$$T_N^{TLM} \cong \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \left( \frac{2x}{1+x^2} \right) \right\}^{-1} \quad (2.86)$$

A equação (2.84) pode ser reescrita em termos da constante de tempo característica de formação da lente térmica ( $t_{co} = \omega_0^2/4D$ ), ou seja,

$$t_c = \frac{\omega^2}{4D} = \frac{\omega_0^2(1+x^2)}{4D} = t_{co}(1+x^2) \quad (2.87)$$

Finalmente a transmitância normalizada pode ser escrita somente em termos da dependência temporal e posicional ao substituir a equação (2.87) em (2.86):

$$T_N^{TLM} \cong \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + (1+x^2) \frac{t_{co}}{2t}} \left( \frac{2x}{1+x^2} \right) \right\}^{-1} \quad (2.88)$$

Por fim, o índice de refração não-linear pode ser obtido extraindo os parâmetros necessários [34]:

$$n_2 = -\frac{\lambda \omega_0^2 c n_0}{80 \times 0,406 \pi d P} \theta \quad (2.89)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser,  $\omega_0$  é a cintura (largura) do feixe sobre o foco,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $n_0$  é o índice de refração linear,  $d$  é o diâmetro da amostra,  $P$  a potência do laser e  $\theta$  é a diferença de fase não-linear.

## Capítulo 3

# TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 3.1 SÍNTESE E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação das amostras liotrópicas investigadas neste trabalho deu-se pela mistura ternária dos compostos  $D_2O$ ,  $D_eOH$  e  $KL$ . O último composto teve que ser sintetizado no próprio laboratório, uma vez que não é vendido comercialmente.

Sua síntese ocorre através de uma reação química utilizando os seguintes reagentes: ácido láurico (sigma, 99% pureza), hidróxido de potássio (Merck, 85% pureza), etanol absoluto (Merck) e acetona PA (Merck). O processo de obtenção do laurato de potássio segue um determinado cronograma pré-estabelecido para cada etapa que se segue abaixo, com objetivo de se obter um  $KL$  de boa qualidade.

- 1º) Reação química;
- 2º) Limpeza com Acetona, filtração a vácuo e recristalização;
- 3º) Banho de gelo e recristalização;
- 4º) Banho de gelo e recristalização;
- 5º) Banho de gelo e filtração a quente;

6º) Filtração a vácuo e desidratação.

O processo de preparação das amostras consiste em utilizar tubos de ensaios previamente limpos de impureza, esterilizados e uma balança com precisão de  $10^{-5}g$ . Após a pesagem dos constituintes da amostra, ela é vedada com parafilme e levada até um agitador para sua homogeneização; depois, é colocada numa centrífuga até o desaparecimento das bolhas e, por fim, é deixada em repouso para sua posterior utilização.

As amostras liotrópicas investigadas foram obtidas considerando uma “linha” do diagrama de fase feito por Galerne e colaboradores em 1985 [13], figura - 3.1(a). Ainda neste trabalho, investigou-se uma sequência de fase isotrópica reentrante – nemático calamítico – isotrópico que não estava até então previsto nos diagramas de fase proposto por Galerne e Saupe.

Por outro lado, Braga, em sua dissertação de mestrado [14], prevê a existência dessa sequência de fase utilizando uma concentração de 6,17wt% de decanol. Em virtude de tal fato, acaba sendo elaborado um novo diagrama de fase prevendo todo o domínio da fase  $N_C$  entre duas fases isotrópicas. A figura - 3.1(b) mostra este novo diagrama de fase, assim como uma linha do diagrama em que foi preparado as amostras.

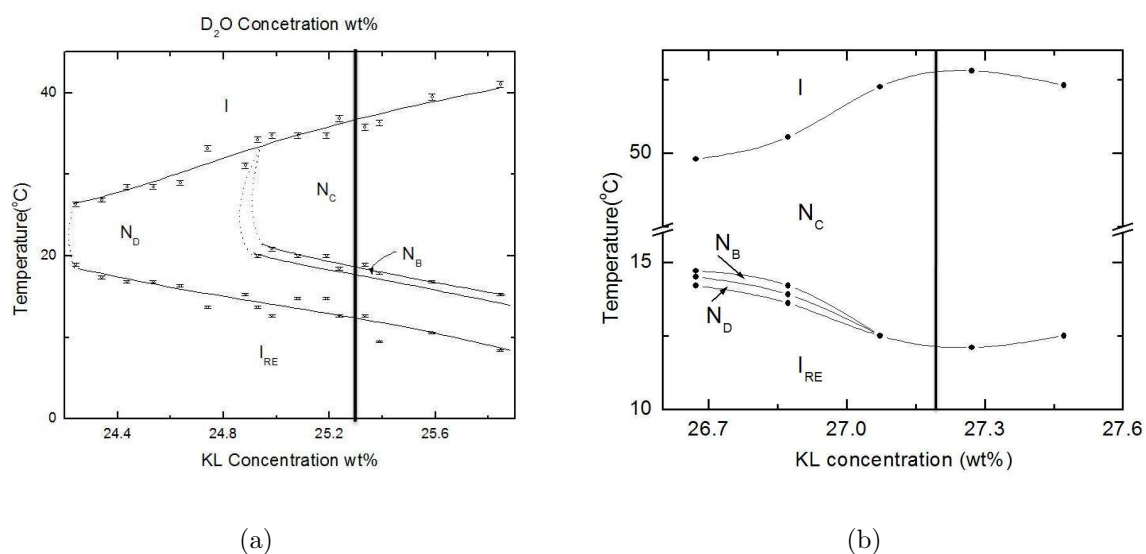


Figura 3.1: Diagramas de fase nemática para o composto liotrópico utilizando uma mistura ternária de  $KL/D_eOH/D_2O$ . (a) Diagrama de fase proposto por Galerne e colaboradores utilizando uma concentração fixa de 6,24wt% de  $D_eOH$ ; (b) Novo diagrama de fase é obtido numa concentração fixa de 6,17wt% de  $D_eOH$ .

## 3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

A caracterização das mesofases em amostras líquido cristalinas é realizada pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada, que apresenta extrema importância no reconhecimento das mesofases através das texturas e singularidades exibidas quando a amostra é colocada entre polarizadores cruzado. A referida técnica ainda permite distinguir a fase isotrópica das outras mesofases. A primeira caracteriza-se por apresentar uma textura escura (preta), enquanto a segunda é caracterizada por apresentarem texturas turvas (colorida).

A diferença nas texturas exibidas ocorre por que a luz, ao passar pelo primeiro polarizador, se polariza em sua direção. Uma vez polarizada, a luz, ao atravessar uma amostra que se encontra na fase isotrópica, não sofrerá nenhuma mudança na direção de sua polarização, de modo que, ao incidir no segundo polarizador (analisador), não haverá transmitância de luz (figura - 3.2(a)), exibindo, assim, uma textura escura.

Por outro lado, quando a amostra encontra-se em uma mesofase qualquer, ela apresenta anisotropia. Então a luz, ao passar por ela, sofrerá uma distorção na direção de sua polarização ou o fenômeno da dupla refração, de modo que, ao chegar no analisador, haverá transmitância de luz (figura - 3.2(b)) exibindo uma textura colorida típica de cada mesofase. A gama de cores exibida por uma mesofase ocorre porque, em cada ponto na amostra, os raios de luz refratados interferem-se de forma diferenciada.

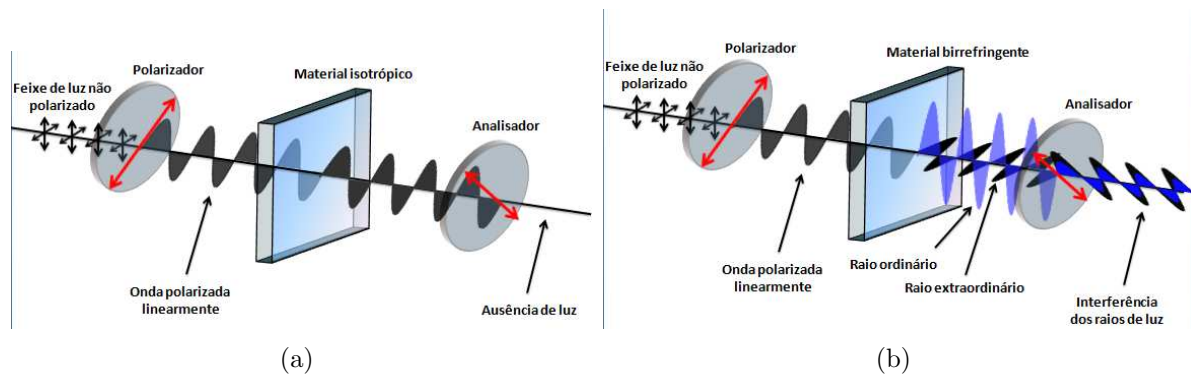


Figura 3.2: (a) Amostra isotrópica entre polarizadores cruzado; (b) Amostra anisotrópica entre polarizadores cruzado.

A figura - 3.3 mostra a foto do microscópio Leica modelo DMLP utilizado para análise das mesofases. Nele encontra-se acoplado uma câmera digital CCD Leica, que está também interligada num computador com a finalidade de capturar as texturas para possíveis análises.

Para poder observar os pontos de transições de fase, assim como as diversas mesofases que numa amostra pode conter, foi utilizado um dispositivo conhecido como *hotstage* que possui uma câmera de aquecimento/resfriamento por meio de uma resistência interna e um banho térmico acoplado. Este dispositivo apresenta uma precisão na temperatura de  $10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$  e por meio dele é possível manter a amostra numa temperatura fixa ou programar uma varredura em função da temperatura e do tempo por meio de uma taxa de aquecimento/resfriamento, permitindo observar a dinâmica da textura e as mesofases existentes na amostra em análise.





Figura 3.3: Foto do sistema (microscópio óptico de luz polarizada, câmera digital e *hotstage*) utilizado para caracterização das texturas e mesofases.

### 3.3 PROCESSAMENTO DE ANÁLISE DIGITAL DE IMAGENS

A técnica de processamento de análise digital de imagem, juntamente com a técnica referida acima se torna úteis na caracterização das mesofases e dos respectivos pontos de transição de fase. Sua importância ocorre devido à sensibilidade que a técnica demonstra quando a amostra apresenta sensíveis mudanças em sua textura, geralmente imperceptíveis a olho nu.

Esta técnica consiste em utilizar as imagens armazenadas no computador, obtidas por intermédio de um programa de captura de imagens, e a partir delas, realiza-se o processamento de análise digital, fornecendo como parâmetros estatísticos o valor médio e o desvio padrão das cores fundamentais: vermelho (Red), verde (Green) e azul (Blue), que são também conhecidos simplesmente por RGB.

Num primeiro momento, este processamento consiste em decompor as imagens nas cores RGB, conforme ilustra a figura - 3.4:

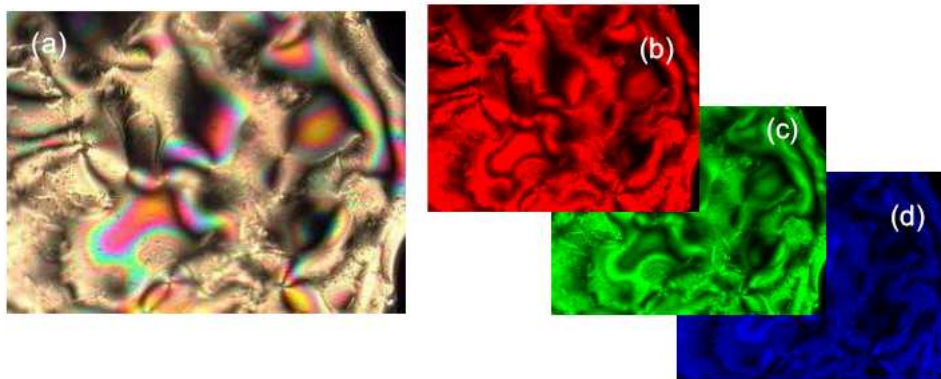


Figura 3.4: (a) Imagem de uma textura; Em (b), (c) e (d) decomposição da textura nas cores RGB respectivamente [36].

A partir da decomposição das cores, é possível observar que cada cor apresenta diversas tonalidades, que é representada por um número de *pixel*, conforme ilustra a figura - 3.5 para a cor azul:

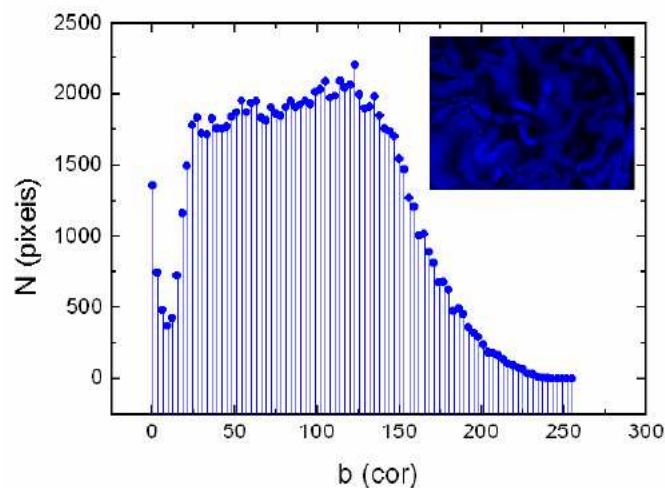


Figura 3.5: Representação do número de *pixel* ( $N$ ) em função da tonalidade da cor azul ( $b$ ) por meio de um histograma [36].

Por outro lado, os momentos estatísticos  $M_0$  e  $M_2$ , fornecido pela técnica de processamento digital de imagem, são obtidos pelas eqs. (3.1) e (3.2). Onde a

eq. (3.1) fornece o valor médio, enquanto o desvio padrão é dado pela eq. (3.2).

$$M_0 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x, y) dx dy \quad (3.1)$$

$$M_2 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x, y) - M_0]^2 dx dy \quad \therefore \sigma = \sqrt{M_2} \quad (3.2)$$

Em ambas as equações têm-se que  $b(x, y)$  representa a tonalidade de uma determinada cor na posição  $(x, y)$  da imagem, e o intervalo de integração  $l_x$  e  $l_y$  representa a dimensão da imagem na direção  $x$  e  $y$ , respectivamente.

### 3.4 REFRAATOMETRIA

A técnica de refratometria óptica de Abbe permite determinar o índice de refração linear de um líquido isotrópico baseado no princípio do ângulo crítico ( $\theta_c$ ), no qual sua ocorrência é sempre detectada quando um raio de luz se propaga num meio mais refringente para um menos refringente [20].

Para medir o índice de refração dos cristais líquidos, houve a necessidade de inseri-los num porta amostra, pois eles se deterioram com facilidade ao ar livre. Entretanto, entre o porta amostra e o prisma principal do refratômetro foi introduzido uma película líquida como acoplador óptico (bálsamo do Canadá,  $n = 1,53$ ) do sistema. Com relação ao conjunto (amostra + porta amostra + acoplador óptico), deve possuir, necessariamente, índice de refração menor que o índice do prisma principal.

O refratômetro utilizado nas medidas de índices de refração dos cristais líquidos foi o modelo 3T da Atago (figura - 3.6), com precisão de  $2 \times 10^{-4}$ . Em virtude dos cristais líquidos serem meios anisotrópicos, ou seja, apresentam mais do que um índice de refração, tiveram que ser orientados via campo magnético. Além disto, como o refratômetro utilizado é específico para fluidos isotrópico, foi necessário acoplar um polarizador na lente do refratômetro para medir os índices de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ).



Figura 3.6: Refratômetro de Abbe utilizado para medir os índices de refração dos cristais líquidos. No canto superior à esquerda se observa a imagem vista pela ocular, ilustrando uma fronteira claro/escuro que deve ser focalizada primeiramente no centro do x, e consequentemente, é feita a leitura do índice de refração através da escala.

A figura - 3.7(a) ilustra o esquema do refratômetro utilizado, enquanto a figura - 3.7(b) mostra os raios incidindo sobre amostra com índice de refração menor e passando para um meio com índice de refração maior (prisma), criando uma fronteira bem nítida de claro/escuro, que pode ser visualizada na ocular e focalizada, permitindo fazer a leitura do índice de refração. Para medir o índice de refração ordinário e extraordinário, foi posicionado, respectivamente, a direção de polarização da luz perpendicular e paralelo a direção de orientação da amostra, dado pelo vetor diretor ( $\vec{n}$ ), conforme ilustra a figura - (3.8).

O procedimento de medida consistiu em introduzir a amostra numa cubeta de quartzo de  $1\text{mm}$  de caminho óptico (figura - 3.7(c)). Posteriormente, a amostra foi orientada ao longo do eixo maior da cubeta num campo magnético da ordem de  $7\text{KG}$  produzido por um eletroímã, sendo, em seguida, colocada sobre o prisma do refratômetro que se encontra em uma temperatura controlada por um banho térmico com precisão de  $0,01^\circ\text{C}$ . O intervalo de tempo entre cada medida foi de aproximadamente 20 minutos.

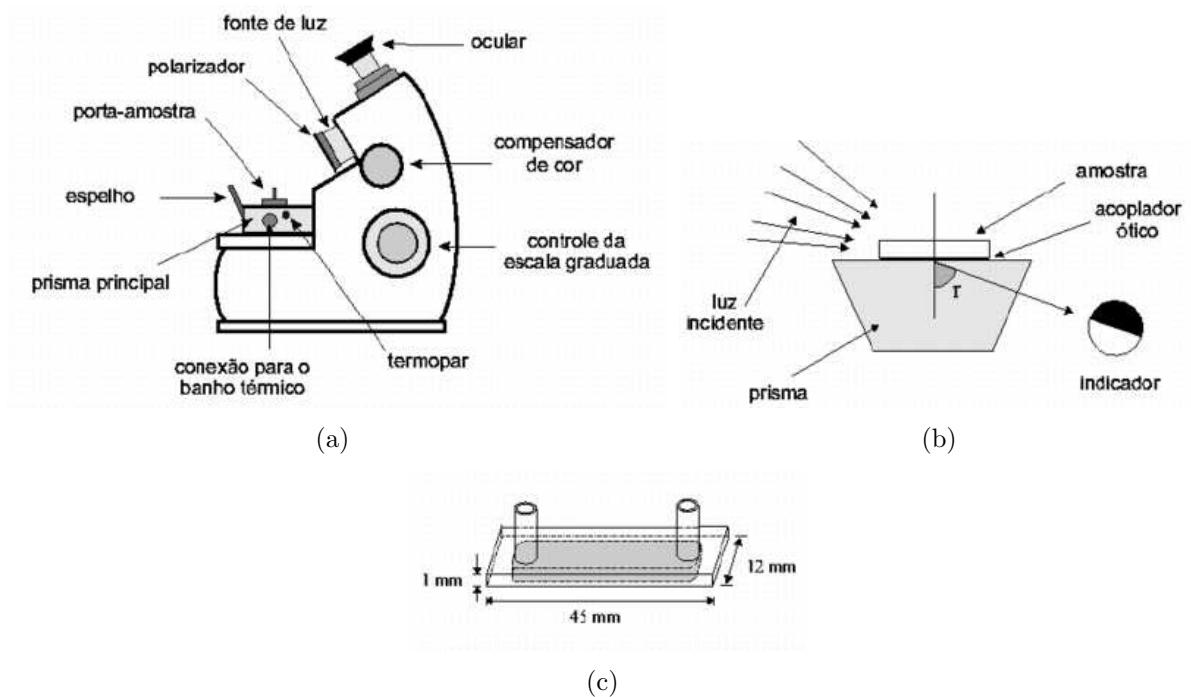


Figura 3.7: (a) Esquema do refratômetro de Abbe; (b) Princípio de funcionamento do refratômetro de Abbe, onde está representado o prisma principal e os raios de luz proveniente da fonte; (c) Cubeta de quartzo de 1mm utilizado como porta amostra.

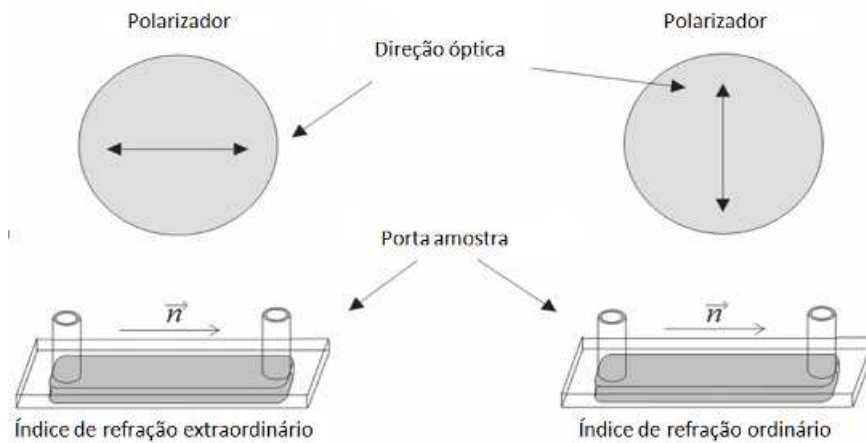


Figura 3.8: Esquema da orientação do polarizador em relação a orientação da amostra para medir os índices de refração extraordinário e ordinário.

### 3.5 Z-SCAN

A técnica de varredura - z ou z-scan, consiste na utilização de um laser de alta potência. Então, para análise das amostras estudadas, foi utilizado um laser de estado sólido “diode-pumped solid-state laser (DPSS)” modelo Ventus 532, que é polarizado numa direção

paralela ao plano da mesa óptica, cuja potência varia de 0 à 1 W, emitindo um feixe de luz com um comprimento de onda  $\lambda = 532nm$ . O modo de oscilação do laser é  $TEM_{00}$ , o qual gera na saída um feixe com perfil gaussiano (figura - 3.9).

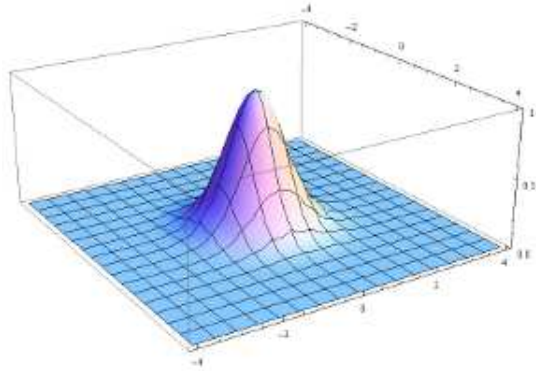


Figura 3.9: Ilustração do perfil Gaussiano do Laser.

O arranjo experimental utilizado é ilustrado na figura - 3.10. Em ambos os lados do *chooper*, posicionam-se duas lentes  $L_1$  e  $L_2$  com distâncias focais diferentes, com dois propósitos. O primeiro tem o objetivo de diminuir o tempo de subida do pulso incidente na amostra (tempo de resposta), o qual deve ser da ordem de  $70\mu s$ . O segundo centra-se num mecanismo capaz de variar o diâmetro do feixe, permitindo, assim, variar o grau de focalização do feixe sobre a amostra.

A incidência de um feixe de luz contínuo de alta potência sobre a amostra gera um superaquecimento. Então, para reverter tal fato, utilizou-se um feixe de luz pulsado com frequência de  $18Hz$  através da introdução de um *chooper* (*Ch*), modelo Stanford Research System - SR540.

A lente  $L_3$  apresenta uma distância focal de aproximadamente  $10\text{ cm}$ . Assim o conjunto (amostra + carrinho) é posicionado em torno da região focal desta lente. Após o conjunto, encontra-se posicionado uma íris, que se encontra na frente do detector de modo a permitir somente a região central do feixe chegar até o detector fotodiodo. O carrinho apresenta a finalidade de medir a transmitância em função da posição da amostra, movimentando em passos de  $0,5mm$  na direção - z.

O sinal da transmitância é detectado por um osciloscópio (Tektronix - TDS3012), que se encontra conectado à um PC. Assim, todo o sistema (laser, carrinho, banho térmico,

osciloscópio) está automatizado e é controlado por meio de um programa desenvolvido no próprio laboratório [37].

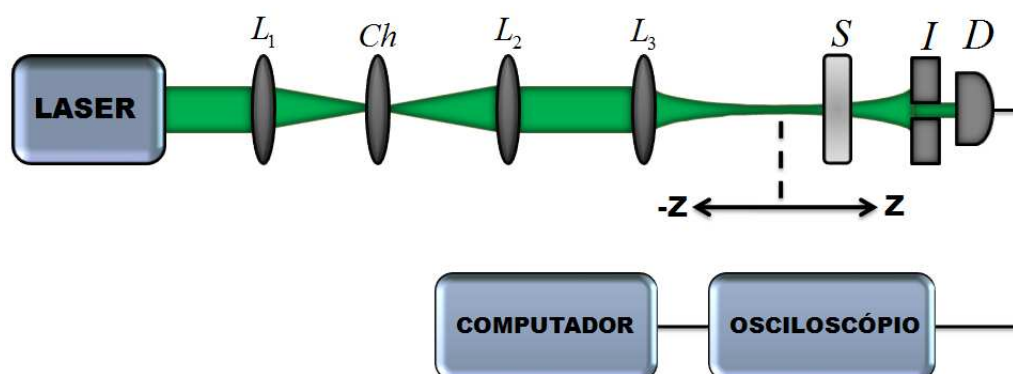


Figura 3.10: Arranjo experimental da técnica de Z-scan.  $L_1, L_2$  e  $L_3$ : lentes;  $Ch$ : chooper;  $S$ : amostra;  $I$ : íris e  $D$ : detector.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA E ANÁLISE DIGITAL DE IMAGEM

Nas seções precedentes serão apresentado e discutido os resultados obtidos por meio das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e processamento de análise digital de imagem. Tal análise permite caracterizar as mesofases por intermédio das texturas, as transições de fases, e investigar um processo dinâmico na textura quando a amostra é submetida a um ciclo de aquecimento/resfriamento.

#### 4.1.1 Composto Liotrópico

As transições de fases  $N_D \rightarrow N_B$  e  $N_B \rightarrow N_C$  foram identificadas via técnica de microscopia óptica de luz polarizada. O procedimento adotado consistiu em manter a amostra previamente orientada via campo magnético ao longo do eixo maior do porta amostra (cubeta de quartzo com espessura de 200 *mm*). Nesta varredura, a amostra foi submetida num ciclo de aquecimento de  $8 \times 10^{-3} C/min$ , iniciando-se na fase  $N_D$  já previamente orientada.

A figura - 4.1 exhibe as respectivas texturas obtidas nesta varredura. Na



figura - 4.1(a) é observada a transição de fase  $N_D \rightarrow N_B$ , que é facilmente identificada pela predominância de uma tonalidade homogênea de cor alaranjada sobre amostra. Este fato se deve devido a presença do campo magnético, que, na sua ausência, seria observado o surgimento de texturas *schlieren* ao invés da tonalidade homogênea [38, 39].

A fase biaxial é exibida na figura - 4.1(b) e a transição  $N_B \rightarrow N_C$  é observada na figura - 4.1(c). A referida transição é detectada pela predominância de outra tonalidade de cor alaranjada escura sobre a amostra. Vale ressaltar que esta transição de fase não foi observada até então, simplesmente pela técnica de microscopia, ou seja, por meio de observações ópticas. Desta forma, o presente resultado levanta a questão contrária ao da literatura, que, segundo a afirmação de Saupe [38], a referida transição  $N_B \rightarrow N_C$  é impossível de ser observada simplesmente pela técnica de microscopia. Por fim, a figura - 4.1(d) ilustra a fase  $N_C$  que é caracterizada pela tonalidade de cor alaranjada escura.

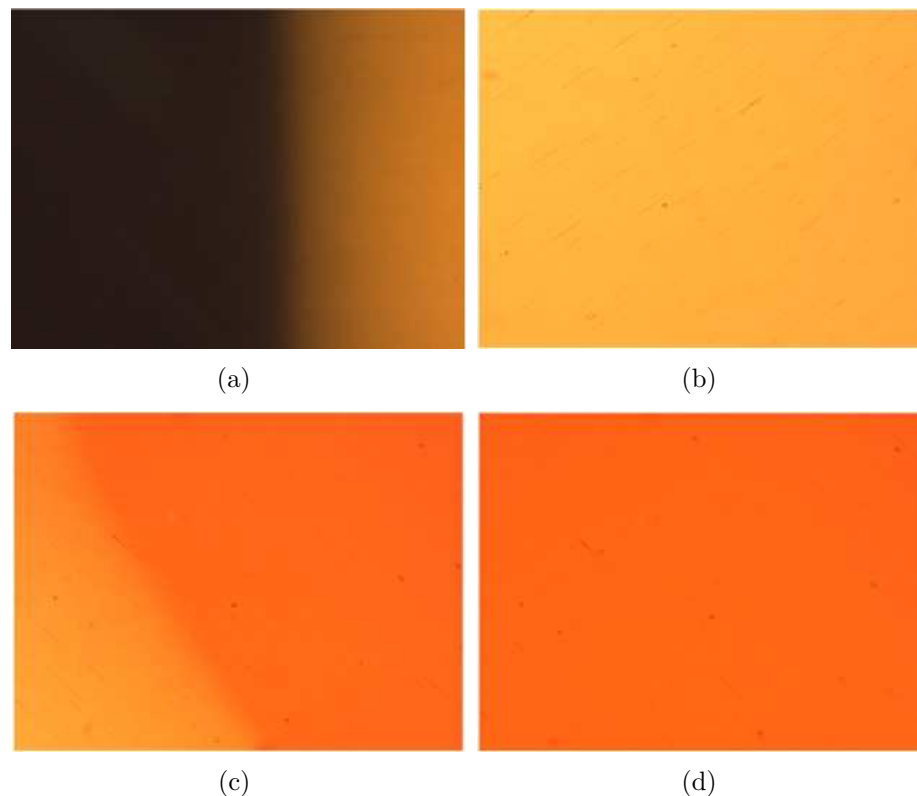


Figura 4.1: Texturas das fases nemáticas liotrópicas orientadas via campo magnético: (a) Transição de fase  $N_D \rightarrow N_B$ ; (b) Fase  $N_B$  (20,5 °C); (c) Transição de fase  $N_B \rightarrow N_C$  e (d) Fase  $N_C$  (22.4 °C).

### 4.1.2 Composto Termotrópico

Na presente análise, foram investigadas as mesofases presentes no composto termotrópico Carbonato de Oleil Colesterila (COC), que apresenta uma sequência de fase  $I \rightarrow \text{BPI} \rightarrow \text{BPII} \rightarrow \text{N}^* \rightarrow \text{Cristalino}$  num ciclo de resfriamento.

Seu processo de caracterização ocorreu em etapas, focalizando primeiramente as *blue phases* e posteriormente a fase colestérica e cristalina. Se fez necessária esta separação porque as *blue phases* apresentam um range de temperatura muito estreito, da ordem de  $1^\circ\text{C}$ , e, como estas fases apresentam baixa birrefringência óptica em relação a fase colestérica e cristalina, houve necessidade de incidir uma maior intensidade de luz sobre a amostra. Tal procedimento permite obter uma visualização nítida das transições de fase isotrópica – *blue phases* –  $\text{N}^*$ . Mas, por outro lado, a textura colestérica se torna esbranquiçada ou rosada, tornando-a inviável para sua caracterização.

A figura - 4.2 ilustra as texturas obtidas num ciclo de resfriamento por meio de uma taxa constante de  $-2,1 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Nesta varredura a amostra foi introduzida numa cubeta de  $1\text{mm}$  e vedada, pois a visualização das *blue phases* se tornam mais nítidas para a espessura mencionada.

Na figura - 4.2(a) é observada a fase isotrópica, em seguida se observa a transição para BPI e BPII por meio da predominância de duas tonalidades de cor azul sobre amostra (fig. 4.2(b) e 4.2(c)), enquanto a figura - 4.2(d) ilustra apenas a BPII. A transição para fase colestérica é representada pelo surgimento de regiões esbranquiçada (fig. 4.2(e)) até a fase colestérica predominar toda amostra (fig. 4.2(f)).

A figura - 4.3 mostra o gráfico do desvio padrão ( $\sigma$ ) em função da temperatura referente as texturas da figura - 4.2. Através do comportamento gráfico do desvio padrão das cores RGB é possível constatar que tal resultado está coerente com as texturas obtidas pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada. As respectivas cores dos picos no desvio padrão correspondem as seguintes transições de fases: o pico em azul refere-se a transição  $I \rightarrow \text{BPI}$ ; o pico em verde a transição  $\text{BPI} \rightarrow \text{BPII}$  e o pico vermelho a transição  $\text{BPII} \rightarrow \text{N}^*$ .

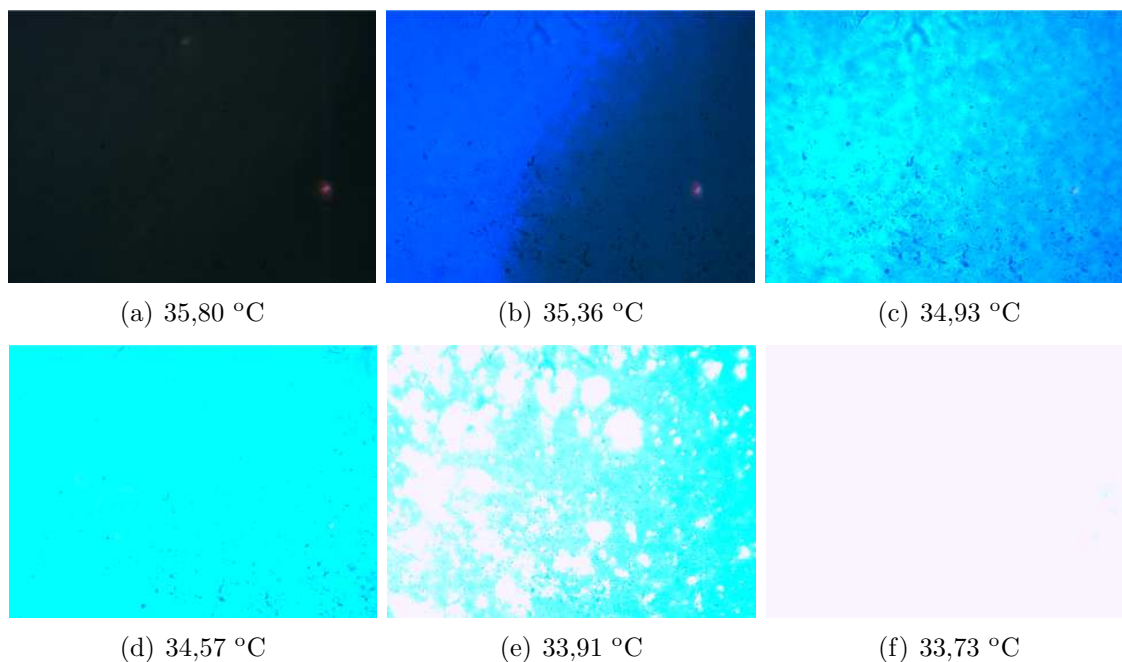


Figura 4.2: Texturas obtidas num ciclo de resfriamento. (a) I; (b) Transição de fase: I  $\rightarrow$  BPI; (c) Transição de fase: BPI  $\rightarrow$  BPII; (d) BPII; (e) Transição de fase: BPII  $\rightarrow$  N\*; (f) N\* .

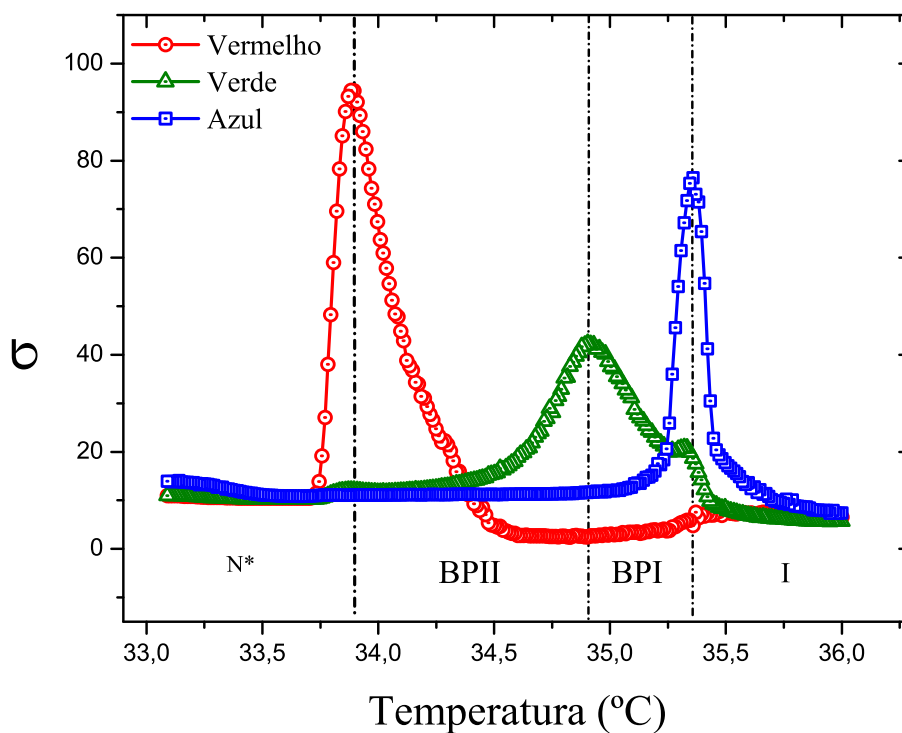


Figura 4.3: Comportamento do desvio padrão das cores RGB obtido num ciclo de resfriamento a partir das texturas exibidas pelo composto COC.

Em seguida, realizou-se novamente a mesma varredura, mas, neste caso, a incidência da luz sobre amostra foi levemente reduzida e a taxa de resfriamento foi elevada para  $-5 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A figura - 4.4 exhibe as texturas obtidas para esta nova configuração e a figura - 4.5 exhibe o comportamento do desvio padrão.

Por intermédio das texturas, pode-se constatar que a tonalidade das *blue phases* permaneceram semelhantes ao primeiro caso, assim como o comportamento do desvio padrão. A mudança mais significativa ocorreu com relação a transição  $\text{BPI} \rightarrow \text{BP II}$ , sendo esta de forma mais contínua (fig. 4.4(c) a 4.4(f)), ou seja, a mudança de tonalidade na textura não foi tão acentuada como no caso anterior, este fato acarretou um comportamento de  $\sigma$  mais suave para a tonalidade verde (fig. 4.5). Observe que na transição  $\text{BP II} \rightarrow \text{N}^*$  (fig. 4.4(g)) houve um pico para todas as tonalidades (fig. 4.5), este fato se deve porque nesta transição aparece o surgimento de diferentes tonalidades.

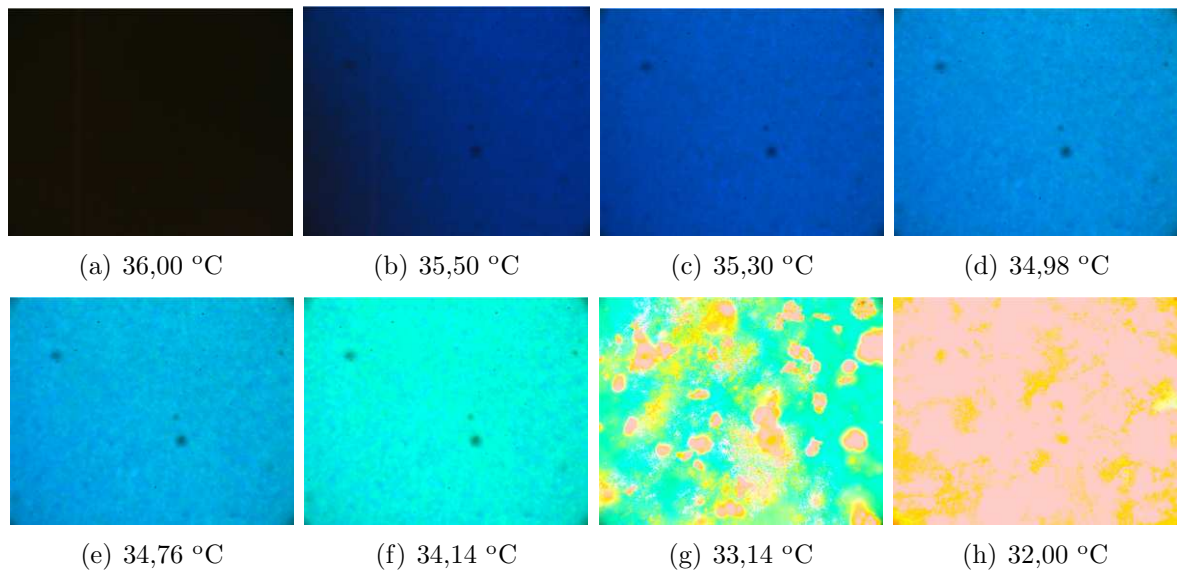


Figura 4.4: Texturas obtidas num ciclo de resfriamento. (a) I; (b) Transição de fase:  $\text{I} \rightarrow \text{BPI}$ ; (c)  $\text{BPI}$ ; (d) e (e) Transição de fase:  $\text{BPI} \rightarrow \text{BP II}$ ; (f)  $\text{BP II}$ ; (g) Transição de fase:  $\text{BP II} \rightarrow \text{N}^*$ ; (h)  $\text{N}^*$ .

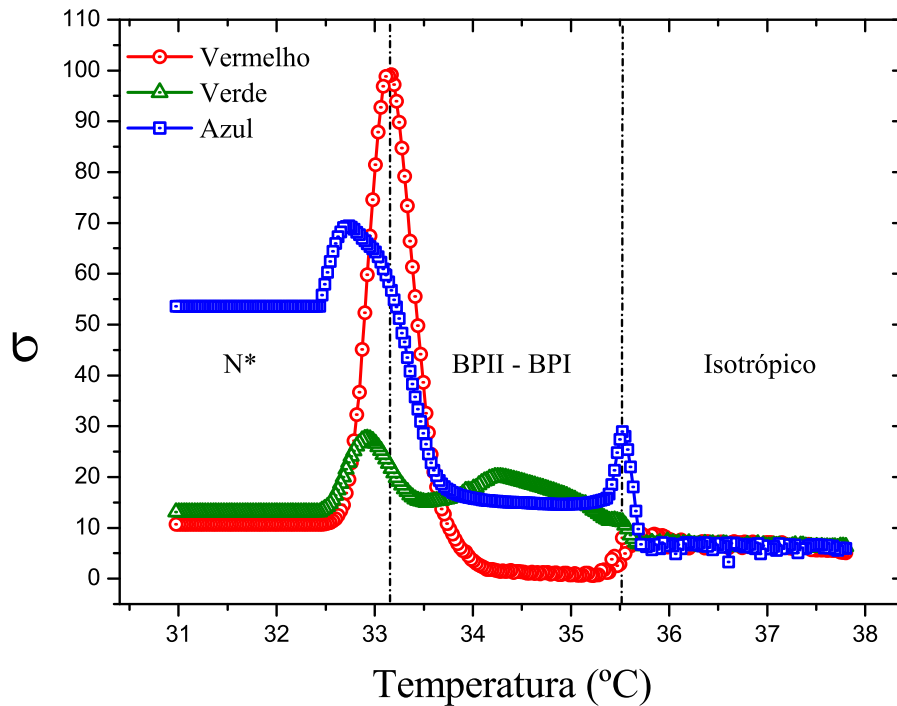


Figura 4.5: Comportamento do desvio padrão das cores RGB obtido num ciclo de resfriamento a partir das texturas exibidas pelo composto COC..

Por último, foi realizada uma varredura sobre a sequência de fase:  $I \rightarrow \textit{blue phases} \rightarrow N^* \rightarrow \text{Cristalino}$ . Mas, neste caso, o procedimento adotado se difere do primeiro em alguns quesitos, uma vez que o enfoque nesta análise não se concentra mais nas *blue phases*. Entretanto, para tal análise, a amostra foi introduzida num capilar de 200  $\mu\text{m}$  de espessura e submetida a uma taxa de resfriamento de  $-2 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Esta taxa foi elevada porque o range de temperatura investigado é maior, assim como o range entre as transições de fase. As texturas obtidas estão exibidas na figura - 4.6, e seu respectivo desvio padrão é exibido na figura - 4.7.

Durante a fase isotrópica (fig. 4.6(a)) observa-se que o desvio padrão permanece constante. Na figura - 4.6(b) é detectada uma sutil mudança na textura que caracteriza a entrada da *blue phase*, mas, devido a baixa intensidade de luz sobre amostra, a visualização da transição de fase  $I \rightarrow \textit{blue phases}$  fica imperceptível pela técnica de microscopia óptica; porém, a referida transição de fase é detectada pelo processamento digital de imagem por meio de uma sutil mudança no comportamento de  $\sigma$  em torno de  $35^\circ\text{C}$ .

As transições de fase *blue phase*  $\rightarrow$   $N^*$  (fig. 4.6(c)) e  $N^* \rightarrow$  Cristalino (fig. 4.6(d)) são detectadas por dois picos no comportamento de  $\sigma$ . Por outro lado, o valor constante do desvio padrão na fase colestérica, implica que a textura (fig. 4.6(c)) permanece inalterada. Um comportamento parecido é também observado na fase cristalina (fig. 4.6(f)).

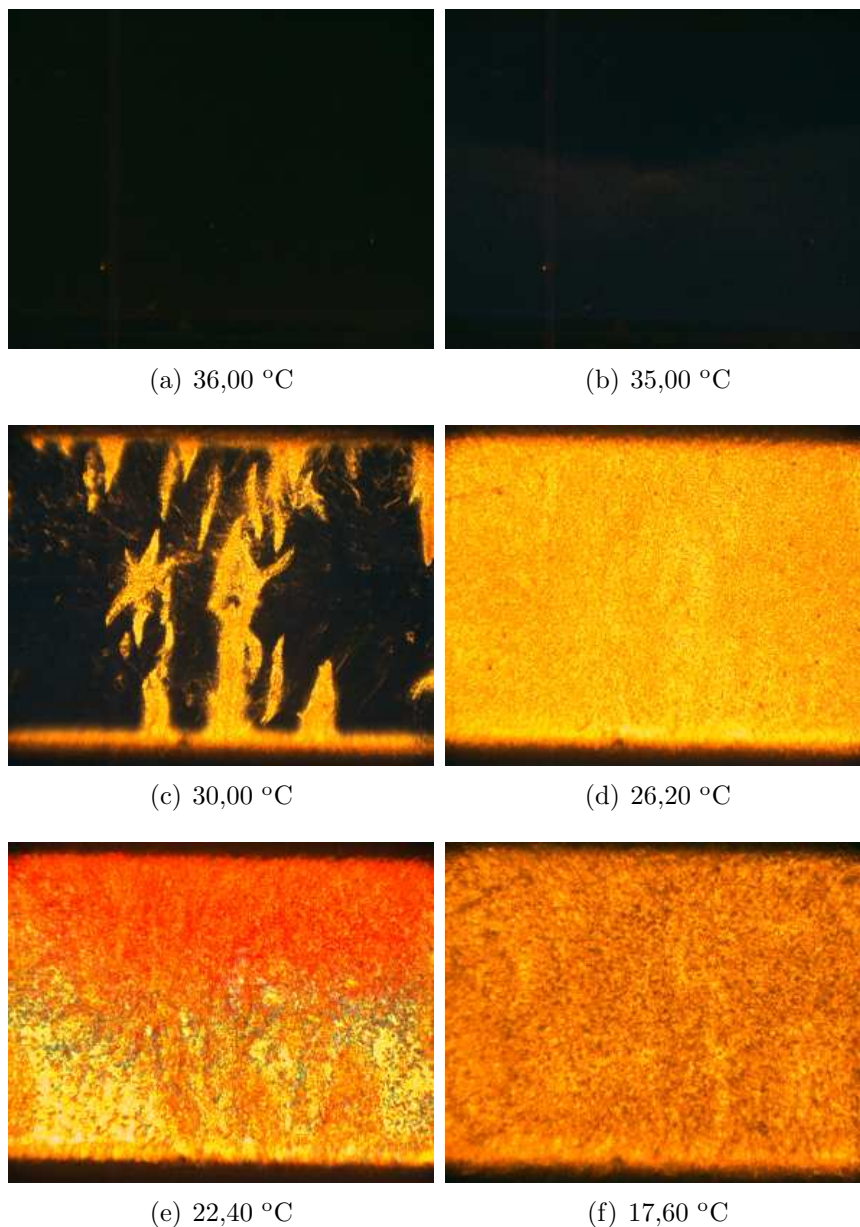


Figura 4.6: Texturas obtidas num ciclo de resfriamento. (a) I; (b) Transição de fase: I  $\rightarrow$  *blue phases*; (c) Transição de fase: *blue phases*  $\rightarrow$   $N^*$ ; (d)  $N^*$ ; (e) Transição de fase:  $N^* \rightarrow$  cristalino e (f) Cristalino.

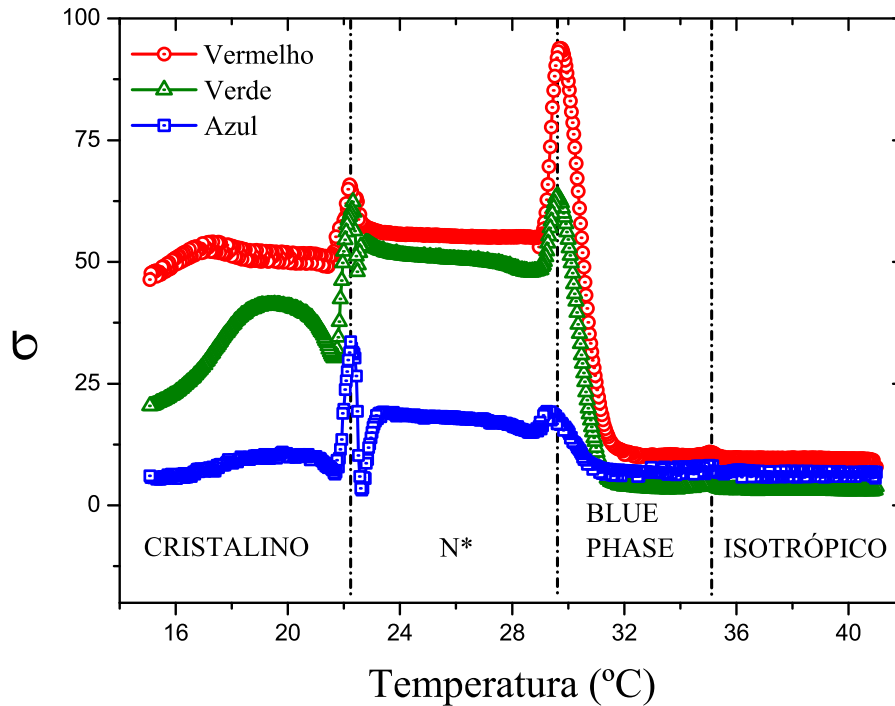


Figura 4.7: Comportamento do desvio padrão das cores RGB obtido num ciclo de resfriamento a partir das texturas exibidas pelo composto COC.

### 4.1.3 Analogia entre mesofase liotrópica e termotrópica

Neste trabalho, procurou-se também investigar o comportamento dinâmico na textura entre duas mesofases nemáticas em função da temperatura. Para tal análise, utilizou-se o composto liotrópico apresentando a sequência de fase:  $I_{RE} - N_C - I$ , e como analogia foi utilizado o composto termotrópico  $K_{15}$  contendo a sequência de fase:  $N - I$ .

Por meio da técnica de microscopia óptica de luz polarizada obteve-se as texturas em função da temperatura para ambos compostos e estes foram submetidos a diferentes ciclos de aquecimento.

Para o composto liotrópico foi utilizado uma taxa de  $6 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , iniciando-se na fase isotrópica reentrante. A figura - 4.8 exibe a sequência das texturas obtida neste ciclo. Por outro lado, o composto termotrópico  $K_{15}$  foi submetido uma taxa de  $3 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , iniciando-se na fase nemática, uma vez que este composto não apresenta uma fase isotrópica a baixa temperatura como o composto liotrópico. A figura - 4.9 mostra

as respectivas texturas obtidas para este composto.

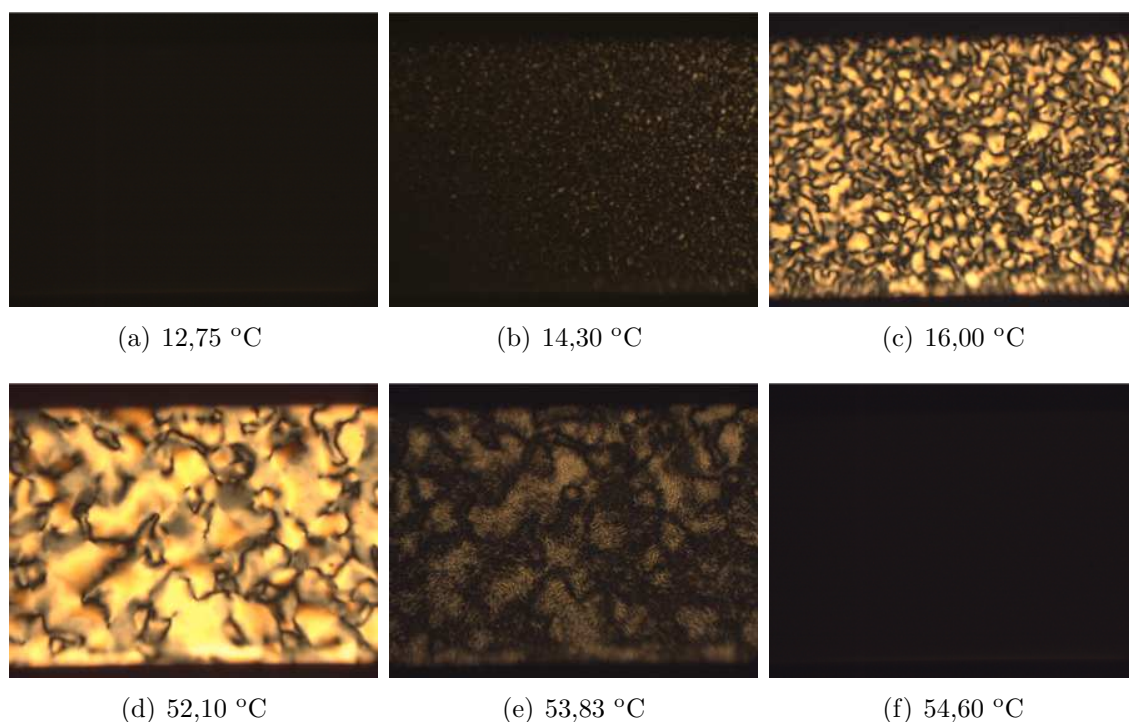


Figura 4.8: Texturas das mesofases liotrópica obtida num ciclo de aquecimento. (a)  $I_{RE}$ ; (b) Transição de fase:  $I_{RE} \rightarrow N_C$ ; (c) e (d)  $N_C$ ; (e) Transição de fase:  $N_C \rightarrow I$ ; (f)  $I$ .

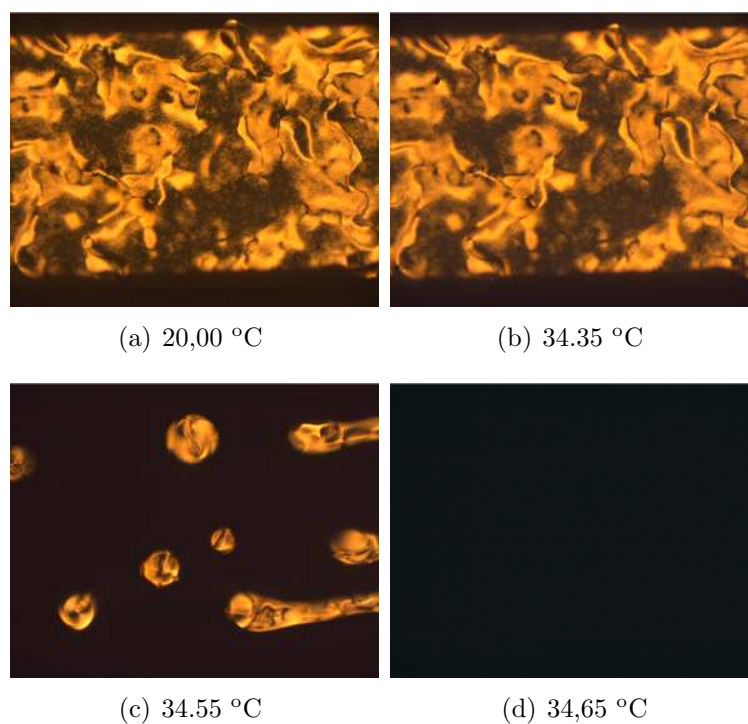
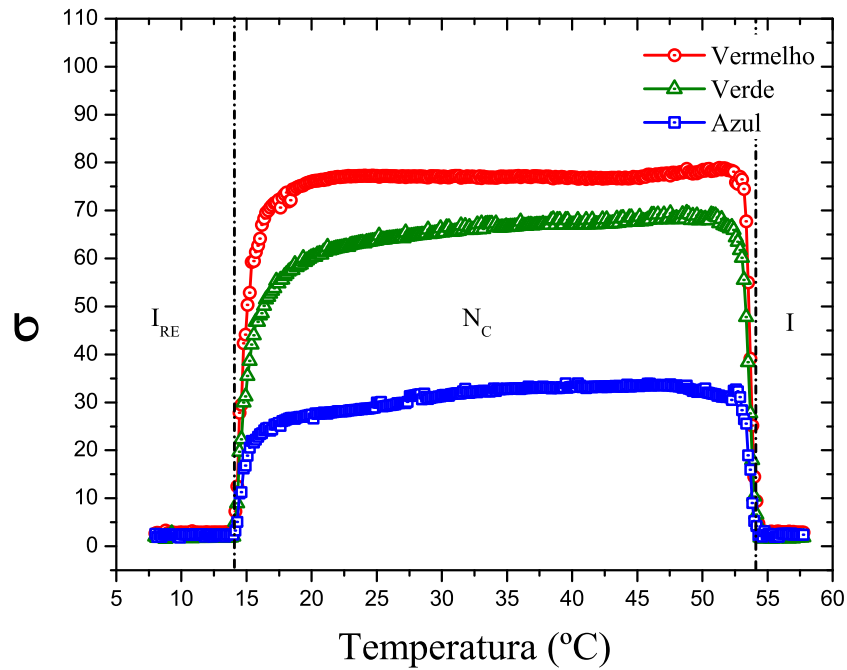


Figura 4.9: Texturas da mesofase termotrópica obtida num ciclo de aquecimento. (a) e (b)  $N$ ; (c) Transição de fase:  $N \rightarrow I$ ; (d)  $I$ .

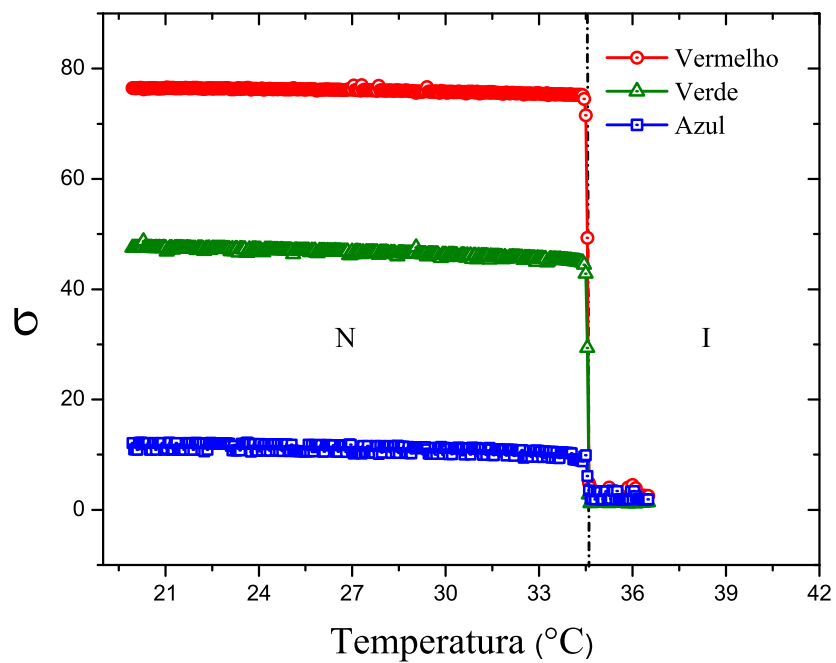
A figura - 4.10(a) e 4.10(b) mostra o comportamento do desvio padrão para o composto



liotrópico e termotrópico, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.10: Comportamento do desvio padrão das cores RGB. (a) Composto liotrópico; (b) Composto termotrópico  $K_{15}$ .

Por meio das texturas e do desvio padrão para o composto liotrópico, fica claro a existências de duas fases isotrópicas, uma em baixa e a outra em alta temperatura, ambas são caracterizadas por exibirem uma textura escura (fig. 4.8(a) e 4.8(f)). A transição de fase  $I_{RE} \rightarrow N_C$  é detectada pelo aparecimento de domínios com texturas *schlieren* (fig. 4.8(b)), comportamento que é representado pelo aumento quase abrupto no valor do desvio padrão. Durante a fase  $N_C$  ocorre apenas uma orientação das micelas por efeito de parede (fig. 4.8(c) e 4.8(d)), acarretando uma mudança não significativa no valor de  $\sigma$  até próximo da fase  $I$  (fig. 4.8(e)). Nesta proximidade, observa-se uma queda abrupta no valor do desvio padrão, o qual representa a transição de fase  $N_C \rightarrow I$ .

Para o composto  $K_{15}$ , nota-se que sua textura (fig. 4.9(a) e 4.9(b)), assim como o valor do desvio padrão (fig. 4.10(b)) apresentam nenhuma mudança apreciável durante a fase  $N$ , a única mudança significativa ocorre somente na transição de fase  $N \rightarrow I$ , que se caracteriza pela queda abrupta no valor de  $\sigma$ .

Por fim, a analogia realizada permite observar que ambas técnicas experimentais se complementam, pois a técnica de microscopia permite observar as texturas em função da temperatura e caracterizá-las. Enquanto, o processamento de análise digital fornece um comportamento dinâmico das texturas por meio de um tratamento estatístico das cores RGB, relatando que ambos compostos apresentam um comportamento distinto. Além disto, este permite identificar os referidos pontos de transições de fase.

## 4.2 MEDIDAS DE ÍNDICES DE REFRAÇÃO

A figura - 4.11 mostra o gráfico do índice de refração em função da temperatura para o composto liotrópico, apresentando a sequência de fase  $I_{RE} - N_C - I$ . Através da referida figura, é possível constatar que em alta e baixa temperatura os índices ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ) se coalescem apenas para um único índice de refração ( $n = n_e = n_o$ ). Este fato condiz com o diagrama de fase no qual a amostra foi preparada, confirmando novamente a existência de uma única fase ( $N_C$ ) entre duas fases isotrópicas.

Na figura - 4.12 é mostrado o comportamento da derivada do índice de refração em

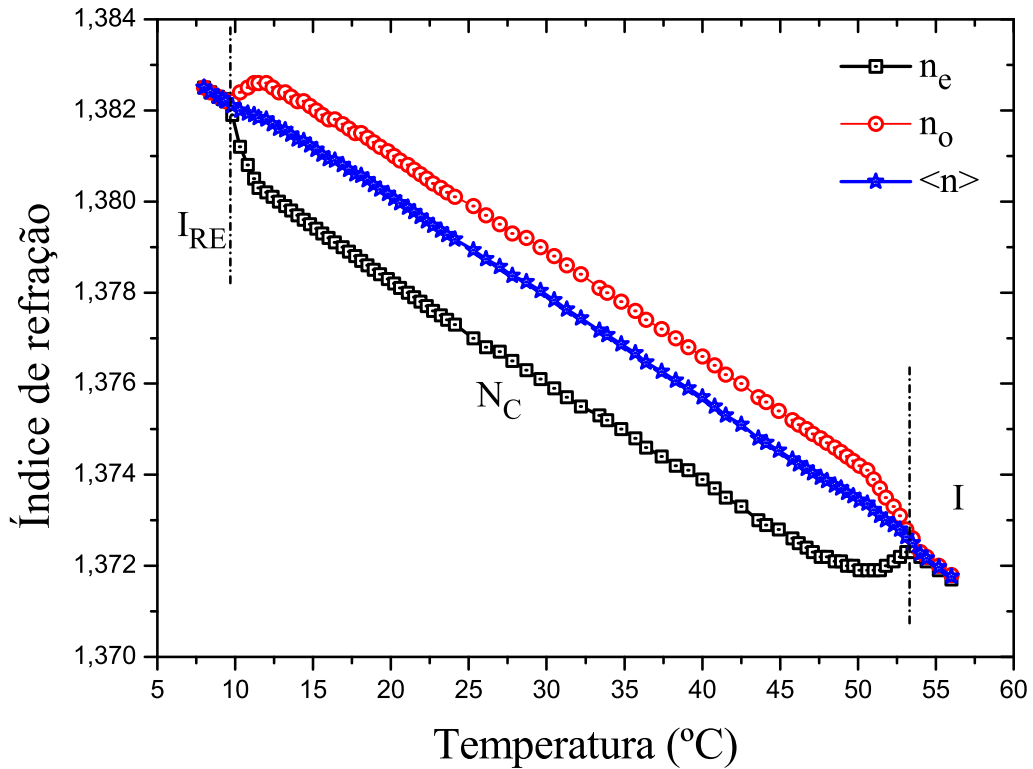


Figura 4.11: Medidas de índice de refração em função da temperatura sobre a sequência de fase:  $I_{RE} - N_C - I$ .

função da temperatura ( $dn/dT$ ). Observa-se que há uma inversão dos picos e vales para os índices ordinário e extraordinário; inversão que está relacionada ao perfil gráfico do índice de refração, uma vez que a derivada primeira representa a inclinação da reta tangente em cada ponto. Mais adiante será mostrado um comportamento semelhante de picos e vales obtidos diretamente pela técnica de Z-scan, cujo resultado é proporcional ao  $dn/dT$ .

Através dos dados dos índices de refração determinou-se o módulo da birrefringência óptica ( $\Delta n$ ), figura - 4.13. Um valor máximo da birrefringência é observado em torno de  $28^\circ C$  e tende a zero quando a amostra transita para a fase isotrópica tanto em alta quanto em baixa temperatura. Por fim, a fase  $N_C$  se caracteriza por apresentar uma birrefringência negativa.

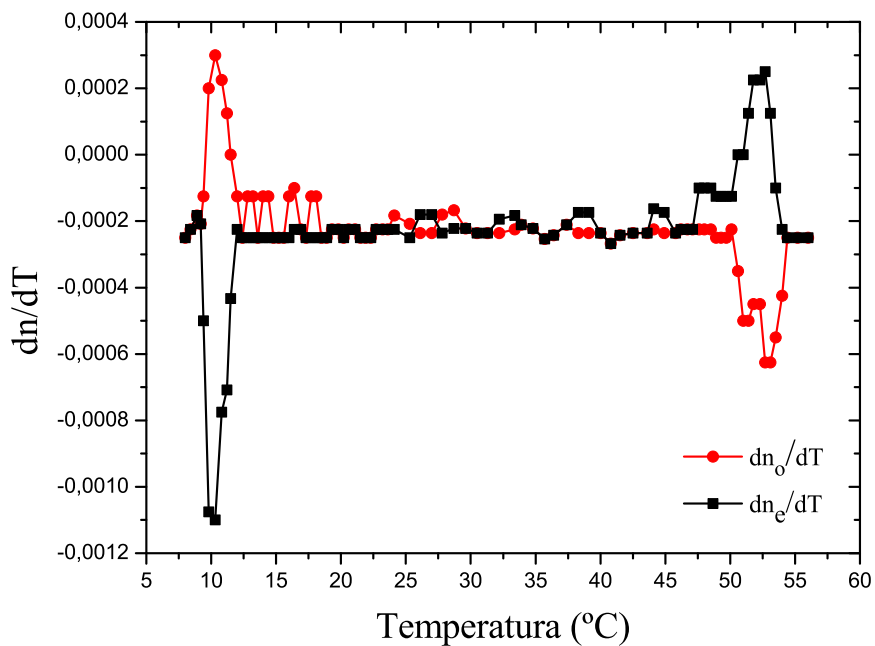


Figura 4.12: Derivada do índice de refração em função da temperatura.

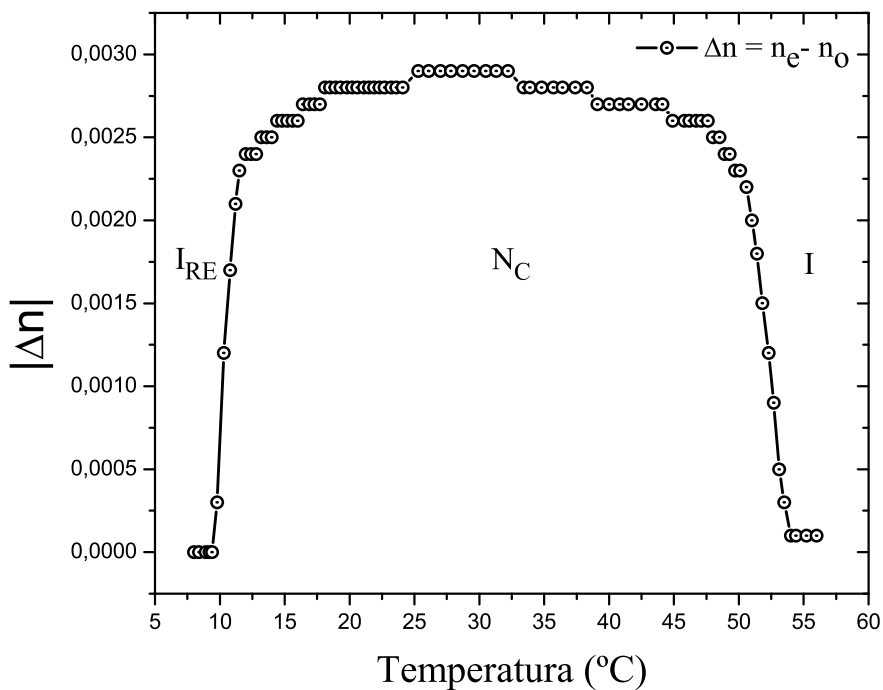


Figura 4.13: Comportamento do módulo da birrefringência óptica ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) na fase  $N_C$  entre duas fases isotrópica.

### 4.3 ESTIMATIVA DO PARÂMETRO DE ORDEM

Por meio dos dados da birrefringência óptica, estima-se o valor do parâmetro de ordem macroscópico ( $Q$ ) para a fase  $N_C$  no ponto de birrefringência máxima. Partindo das equações (2.42) e (2.49), determina-se o valor da razão  $\Delta\alpha / \langle \alpha \rangle_{\Delta n_{max}} = 0,0085$ . A mesma razão pode ser obtida considerando o procedimento descrito por Haller [22]. Tal procedimento consiste em escrever o  $\log \left( \frac{\Delta\alpha}{\langle \alpha \rangle} Q \right)$  em função do logaritmo da temperatura reduzida ( $\log(-\tau)$ ), onde  $\tau = (T - T_{NI}) / T_{NI}$  e  $T_{NI}$  é a temperatura de transição  $N_C \rightarrow I$ .

Admitindo como hipótese, a fase  $N_C$  possa ser resfriada até o zero absoluto ( $T = 0K$ ) e permaneça perfeitamente orientada ( $Q = 1$ ) nesta extrapolação. Tais considerações permite obter a equação de uma reta  $Y = A + BX$ , onde  $Y = \log \left( \frac{\Delta\alpha}{\langle \alpha \rangle} Q \right)$ ,  $X = -\log(T - T_{NI}) / T_{NI}$ ; e por meio de um fit linear (figura - 4.14) determina-se que  $A = -1,91896$  e  $B = -0,12328$ .

Na extrapolação linear para o zero absoluto obtêm-se a valor da razão  $\Delta\alpha / \langle \alpha \rangle = 0,01205$  e, conseqüentemente, o parâmetro de ordem  $Q_{max} = 0,73$  no ponto de birrefringência máxima. Este valor reflete do ponto de vista macroscópico o grau de ordem máxima para a fase  $N_C$  situada entre duas fases isotrópicas.

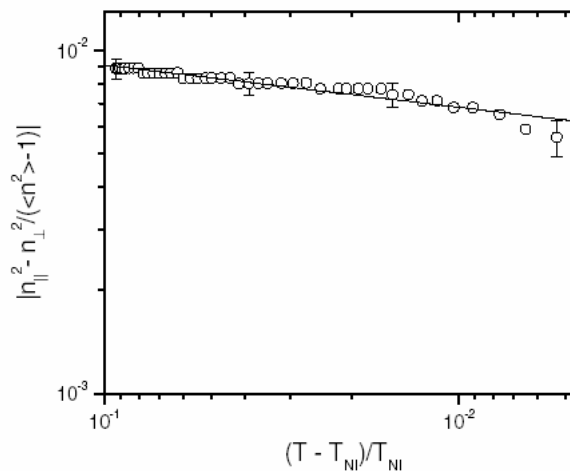


Figura 4.14: Gráfico log - log dos dados do índice de refração vs temperatura. A linha sólida representa a extrapolação mencionada no texto.

## 4.4 TÉCNICA DE VARREDURA-Z

Nesta seção serão apresentados os resultados não-lineares obtidos por meio da técnica de Z-scan ou varredura - z. A sequência de fase  $I_{RE} - N_C - I$  foi investigada pela referida técnica, que permitiu determinar o parâmetro  $\theta$  e, conseqüentemente, o índice de refração não-linear ( $n_2$ ).

### 4.4.1 Parâmetro teta em função da temperatura

O processo de medida consistiu em manter a amostra permanentemente orientada via campo magnético para garantir que a mesma permanecesse orientada durante as medidas. As amostras foram posicionadas de modo que o vetor diretor  $\vec{n}$  ficasse paralelo (perpendicular) a direção de polarização do laser. A figura 4.15 mostra o gráfico da transmitância normalizada com resolução espacial na fase nemática calamítica a temperatura de  $30^\circ C$ . A esquerda é mostrado a configuração de orientação  $\vec{n} \perp \vec{E}$  e a direita  $\vec{n} \parallel \vec{E}$ . A linha sólida em vermelho representa o ajuste obtido com o modelo da lente térmica dado pela equação (2.88).

O ajuste dos dados experimentais com resolução espacial é feito considerando  $t = 10t_{co}$  na equação (2.88), que permite determinar a diferença de fase  $\theta$ . A figura - 4.16 mostra o respectivo resultado na configuração do diretor perpendicular e paralelo a direção de polarização do laser.

Para ambas as configurações se pode constatar uma inversão dos picos e vales, um resultado semelhante foi também obtido por Pereira et al. [40] diretamente pela técnica de lente térmica. Pela equação (2.81 - pag. 48) é possível constatar que todos os parâmetros são positivos exceto  $dn/dT$ , que pode assumir valores positivos ou negativos. Como a mudança de fase  $\theta$  está relacionada com o sinal negativo da derivada do índice de refração  $dn/dT$ , ou seja,  $\theta \propto -dn/dT$ . Neste contexto, é possível observar que a menos de um

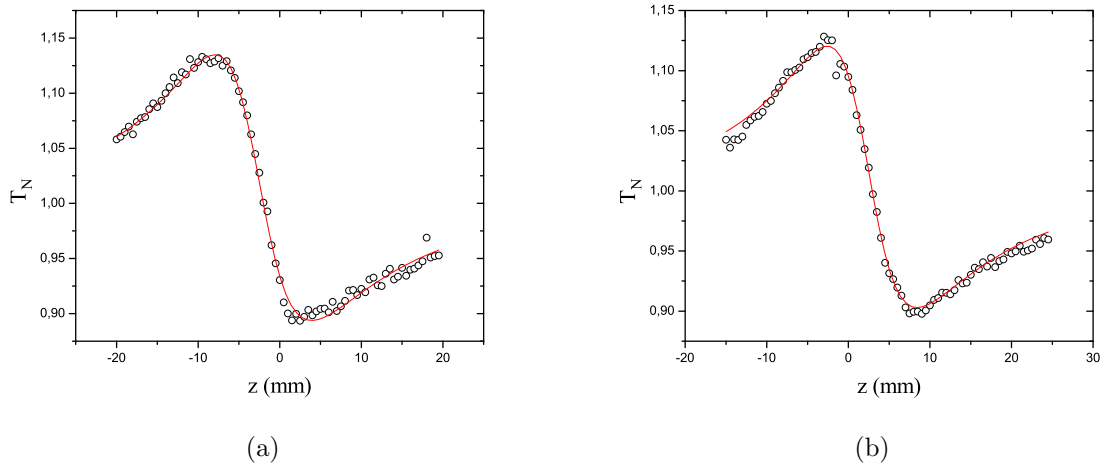


Figura 4.15: Curvas características da transmitância normalizada com resolução espacial obtida para fase nemática calamítica via Z-scan. A linha contínua representa o fit dado pela equação (2.88). (a) Transmitância normalizada em função da posição com o diretor perpendicular a direção de polarização do laser ( $\vec{n} \perp \vec{E}$ ). (b) Transmitância normalizada em função da posição com o diretor paralelo a direção de polarização do laser ( $\vec{n} \parallel \vec{E}$ ).

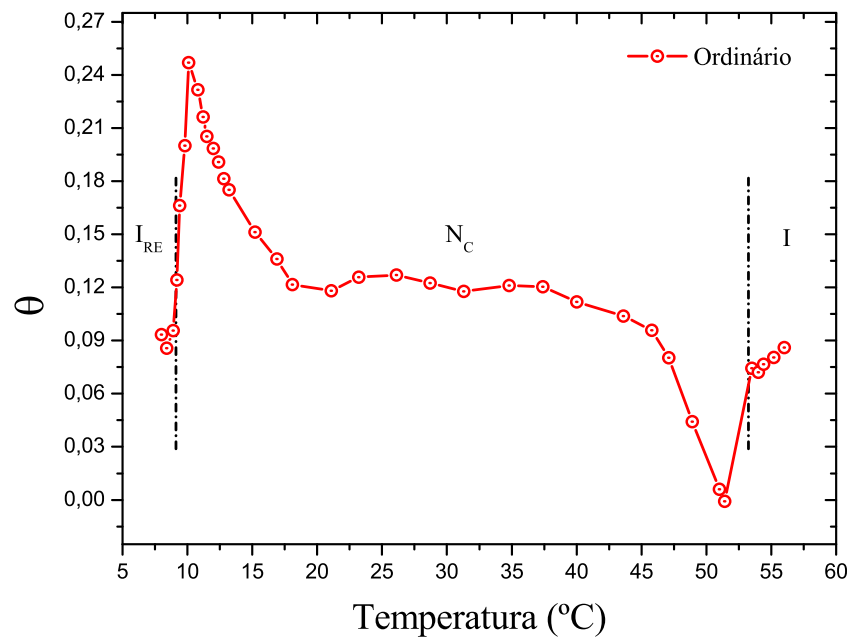
sinal, os picos e vales nas figuras - 4.16 e 4.12 estão coerentes e, conseqüentemente, o parâmetro  $\theta$  obtido via Z-scan.

A figura - 4.16(a) mostra que  $\theta_{\perp}$  é positivo na fase isotrópica reentrante e decresce na transição para fase nemática calamítica se tornando negativo apenas em  $9,8^{\circ}C$  e positivo em todo restante. A inversão no sinal de  $\theta$  de positivo para negativo e vice-versa, é uma consequência na mudança do sinal de  $dn_{\perp}/dT$  de negativo para positivo. Próximo da transição  $N_C \rightarrow I$  é presenciado um pico em  $51,4^{\circ}C$ .

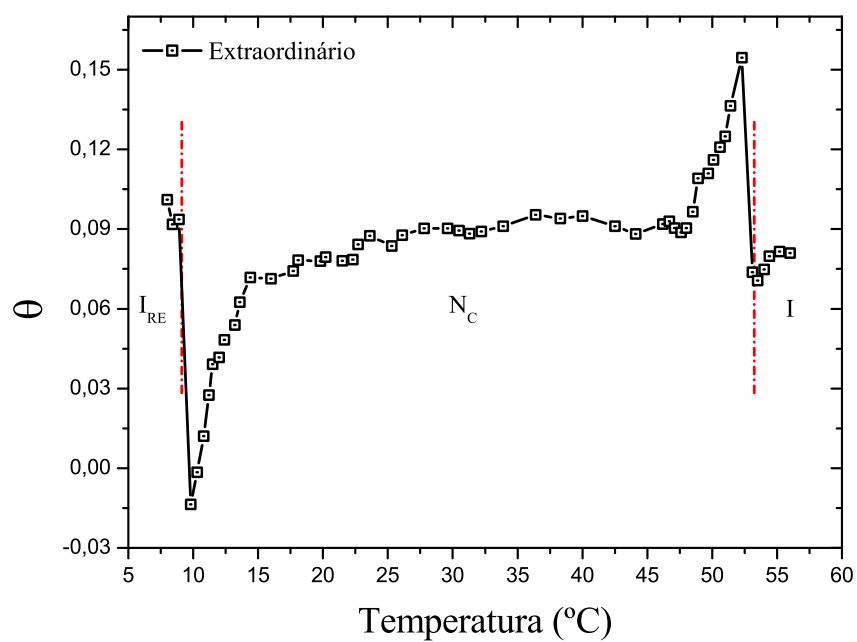
Por outro lado, na configuração de  $\theta$  paralelo (figura - 4.16(b)) é observado um pico em  $10,8^{\circ}C$ , ou seja, na região de transição  $I_{RE} - N_C$ . Na fase  $N_C$ ,  $\theta$  permanece praticamente constante e na transição  $N_C \rightarrow I$  é constatado um vale com um mínimo em  $51,4^{\circ}C$ , onde  $\theta_{\parallel}$  inverte de sinal tornando-se negativo, novamente esta inversão se deve a uma mudança no sinal de  $dn_{\parallel}/dT$ .

A inversão observada no parâmetro  $\theta$  pode ser justificado em termos da polarizabilidade ( $\varphi$ ) e do coeficiente expansão térmico ( $\beta$ ). Pois o parâmetro termo-óptico  $dn/dT$  pode expresso da seguinte forma [41]:

$$\frac{dn}{dT} = A(\varphi - \beta) \quad (4.1)$$



(a)



(b)

Figura 4.16: Diferença de fase ( $\theta$ ) obtido na configuração perpendicular (a) e paralelo (b).

Onde  $A$  é uma constante positiva que depende apenas do índice de refração. A equação (4.1) pode ser obtida também por meio da relação de Vuks, para isto, deve-se derivá-la



com relação a temperatura e considerar  $\langle n^2 \rangle = n^2$ .

Como a polarizabilidade está associada com a deformação das micelas, então uma inversão em  $dn/dT$  resulta de uma mudança na forma das micelas, ou seja, aumentando ou diminuindo a separação entre os dipolos. Quando a variação da polarizabilidade superar a variação do coeficiente de expansão térmico haverá uma mudança no sinal do parâmetro  $\theta$  tornando-o negativo, caso contrário,  $\theta$  permanecerá sempre com o mesmo sinal.

#### 4.4.2 Índice de refração não-linear em função da temperatura

O índice de refração não-linear (equação (2.89)) foi determinado substituindo os valores da diferença de fase  $\theta$  encontrado acima, a potência do laser ( $P = 70mW$ ), espessura da amostra ( $d = 1mm$ ), comprimento de onda do laser ( $\lambda = 532nm$ ), a largura do feixe sobre o foco ( $\omega_0 = 21,5\mu m$ ), o índice de refração linear ( $n_0$ ) e a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ).

A figura - 4.17 mostra o índice de refração não-linear obtido na sequência de fase  $I_{RE} - N_C - I$ . O comportamento de  $n_2$  é o inverso do parâmetro  $\theta$ , devido a relação de proporcionalidade entre eles ( $n_2 \propto -\theta$ ). Próximo da transição  $N_C \rightarrow I$  existe um ponto, no qual o índice de refração não-linear ordinário e extraordinário é igual. A presença desta igualdade simplesmente implica que os coeficientes angulares das derivadas são iguais. Ainda na presente figura é possível constatar que a fase nemática calamítica possui uma birrefringência óptica não-linear negativa.

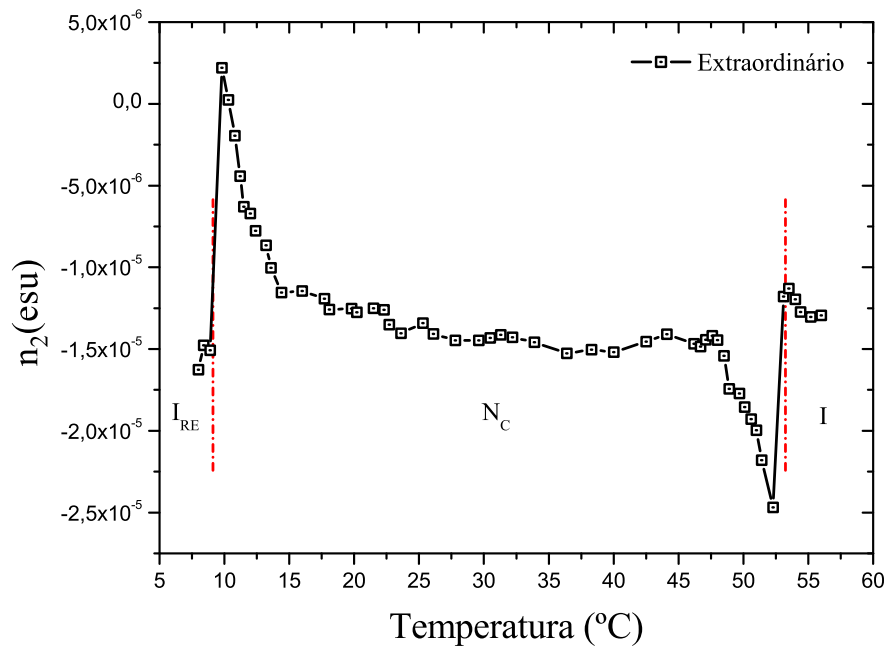
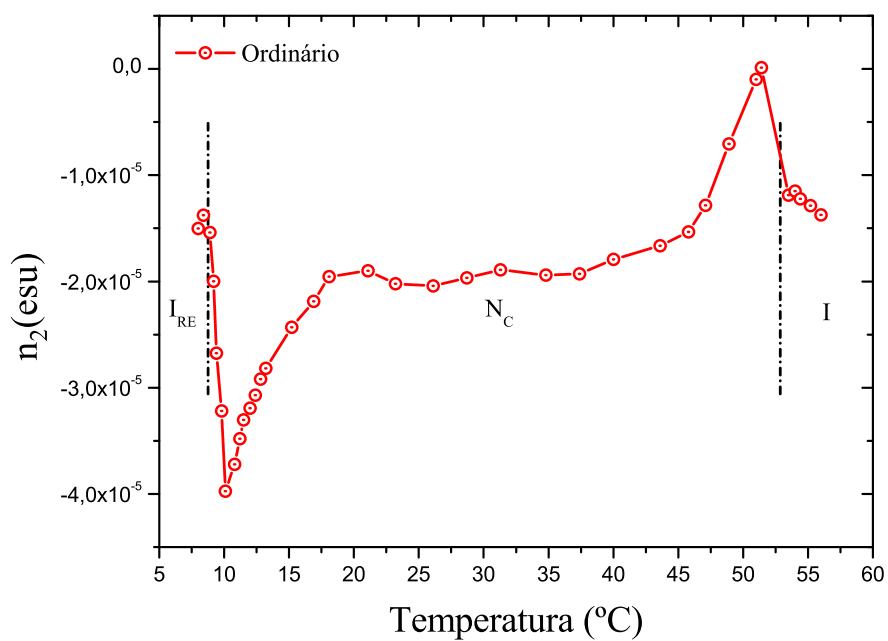
(a)  $n_2$ extraordinario(b)  $n_2$ ordinario

Figura 4.17: Medidas de índices de refração não-linear ( $n_2$ ) em função da temperatura sobre a sequência de fase isotrópico reentrante - nemático calamítico - isotrópico. A birrefringência óptica não-linear ( $\Delta n_2 = n_{2\parallel(e)} - n_{2\perp(o)}$ ) na fase  $N_C$  é negativo.

# Capítulo 5

## CONCLUSÃO

No presente trabalho foram investigadas e caracterizadas primeiramente as sequências de fases  $N_D-N_B-N_C$  referente ao composto liotrópico. A transição  $N_B \rightarrow N_C$  foi o enfoque no presente estudo, uma vez que o referido ponto de transição de fase não havia ainda sido observado simplesmente por observações ópticas e este trabalho mostrou claramente a transição. Num segundo momento, as transições de fases  $I \rightarrow BPI \rightarrow BPII \rightarrow N^* \rightarrow \text{Cristalino}$  (composto termotrópico COC) foram identificadas também pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada e também analisadas pelo processamento de análise digital de texturas, que permitiram determinar com precisão os referidos pontos de transição de fase, assim como a dinâmica da textura.

Em continuidade com as técnicas, foi realizada uma analogia entre as fases  $N-I$  (compostos  $K_{15}$ ) e  $I_{RE}-N_C-I$  (composto liotrópico). Novamente ambas as técnicas mostraram que as fases  $N$  e  $N_C$  se comportam de maneiras distintas, ou seja, a fase nemática ( $N$ ) permanece inalterada com o incremento da temperatura, enquanto a fase nemática calamítica ( $N_C$ ) sofre contínuas mudanças em sua textura por causa da orientação das micelas por efeito de parede. Este comportamento foi detectado através da análise digital de textura e os respectivos pontos de transições de fase.

Posteriormente, foi dada continuidade ao estudo da sequência de fase  $I_{RE}-N_C-I$ . Os parâmetros ópticos lineares, índice de refração ordinário e extraordinário foi determinado através do refratômetro de Abbe, que permitiu determinar a birrefringência óptica na fase  $N_C$  e esta se mostrou ser negativa. Através do procedimento de Haller, estimou-se o parâmetro de ordem macroscópico no ponto de birrefringência máxima, que reflete o grau

de ordem máximo de configuração de orientação micelar da fase  $N_C$  situada entre fases isotrópicas.

Através da técnica de Z-scan com resolução espacial, determinou-se o índice de refração não-linear ordinário e extraordinário e, conseqüentemente, a birrefringência óptica não-linear na fase  $N_C$ . A análise deste resultado mostrou que a fase  $N_C$  apresenta uma anisotropia negativa. O índice de refração não-linear mostrou que os índices se cruzam num determinado ponto próximo da transição  $N_C \rightarrow I$  e a ocorrência deste fato será ainda investigado em maiores detalhes.

Este trabalho abre inúmeras perspectivas complementar a serem ainda realizadas, principalmente com a técnica de Z-scan. Pois esta técnica pode ser ainda aplicada ao composto COC para tentar caracterizar as blue phases, assim como outros cristais líquidos e fluídos complexos. O presente trabalho já relata uma perspectiva futura que é a aplicação da técnica Z-scan no caldo de cana-de-açúcar (apêndice B), que se encontra ainda em estudo e investigação.

# Referências Bibliográficas

- [1] GOODSTEIN, DAVID L. States of Matter.
- [2] Reinitzer, F., *Monatsh . Chem.*, **4**, 421, (1888).
- [3] Lehmann, O., *Z. physik Chem.*, **4**, 462, (1889).
- [4] Friedel, G., *Ann. Phys.*, **18**, 273, (1922).
- [5] HIROHISA KAWAMOTO, FELLOW, IEEE. *The History of Liquid-Crystal Displays*. PROCEEDINGS OF THE IEEE, v. 90, n. 4, (2002).
- [6] F. Ely, M. H. M. O. Hamanaka, A. P. Mammana. *Quim. Nova*, v. 30, n. 7, p. 1776-1779, (2007).
- [7] J. Cohen. The Blue Phase of Cholesteric Liquid Crystals. Disponível em: < [http : //guava.physics.uiuc.edu/ nigel/courses/569/Essays2002/files/cohen.pdf](http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays2002/files/cohen.pdf) >, Acessado em janeiro de 2010.
- [8] Yang D. K. and Crooker P. P., *Phys. Rev. A* **35**, 4419-4423, (1987).
- [9] J. Thoen, *Phys. Rev. A*, **37**, (1987), 1754.
- [10] Meiboom, S., et al. *Phys. Rev. Lett.* **46**, p. 1216 - 1219, (1981).
- [11] Yu, L. J. and Saupe, A., *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- [12] FIGUEIREDO NETO, Antônio M., SALINAS, Silvio R. A. **The physics of lyotropic liquid crystals: Phase transitions and structural properties**. Oxford University Press Inc., 2005.

- [13] A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert and Y. Galerne, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3737, (1985).
- [14] W. S. BRAGA, Tese de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, (2004).
- [15] V. Tsvetkov , *Acta Physico and Kin*, (USSR), **16**,132 (1942).
- [16] P. G. de Gennes and J. Prost. **The Physics of Liquid Crystals**, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., (1993).
- [17] KHOO, Iam-Choo. **Liquid Crystals**. Canadá: Jonh Wiley & Sons, 2nd ed., (2007).
- [18] Nardy, A. J. R; Machado, F. B. Mineralogia Óptica. Disponível em: < <http://www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/opticat32p.pdf> > , Acesso em Janeiro de 2010.
- [19] KLEMAN, Maurice; LAVRETOVICH, Oleg D. **Soft Matter Physics: An Introduction**. New York, Springer-Verlag, (2003).
- [20] E. HECHT, **Óptica**. 2ª Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, (2002).
- [21] J.D. JACKSON, **Eletrodinâmica Clássica**. Rio de Janeiro, Guanabara Dois (1983).
- [22] I. Haller, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 103 (1975).
- [23] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters e G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961)
- [24] R. W. BOYD, **Nonlinear Optics**. New York: Rochester, 3th ed., (2007).
- [25] Y. R. SHEN, **The Principles os Nonlinear Optics**, John Wiley & Sons Inc. (1984).
- [26] R. L. Sutherland, **Handbook of Nonlinear Optics**. New York: Marcel Dekker, 2nd., (2003).
- [27] M. Sheik-Bahae, A. A. Said e E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
- [28] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.* **QE26**, 760 (1990).

- [29] L. C. Oliveira e S. C. Zílio, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2121 (1994).
- [30] C. Hu e J. R. Whinnery, *Appl. Opt.* **12**, 72 (1973).
- [31] S. J. Sheldon, L. V. Knight e J. M. Thone, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).
- [32] S. Wu e N. J. Harris, *J. Appl. Phys.* **67**, 1170 (1990).
- [33] C. A. Carter e J. M. Harris, *Appl. Opt.* **23**, 476 (1984).
- [34] P. Palffy-Muhoray, H. J. Yuan, L. Li, M. A. Lee, J. R. de Salvo, T. H. Wei, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **207**, 291 (1991).
- [35] ZERNIKE, Frits; MIDWINTER, John E. **Applied Nonlinear Optics**. Canadá: John Wiley & Sons, (1930).
- [36] A. R. Sampaio. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá, (2006).
- [37] N. M. Kimura. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá, (2008).
- [38] A. Saupe, P. Boonbrahm, and L. J. Yu, *J. Chim. Phys.* **80**, 7 (1983).
- [39] A. R. Sampaio, A. J. Palangana, and R. C. Viscovini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **408**, 45 (2004).
- [40] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana e M. L. Baesso, *Phys. Rev. E*, **64**, 062701 (2001).
- [41] L. Prod'homme, *Phys. Chem. Glasses*, **1**, 119 (1960).

# Apêndice A

## Propagação do feixe gaussiano

Nesta seção, procura-se-á descrever o perfil de um laser com feixe gaussiano<sup>1</sup> no modo transversal eletromagnético 00 ( $TEM_{00}$ ) e a solução obtida será feita utilizando a aproximação de onda paraxial. Primeiramente, será introduzido o modo fundamental gaussiano e será obtido o comprimento de Rayleigh, cintura do feixe e a curvatura da frente de onda. Em seguida, será deduzido também o feixe de Gauss - Hermite por meio dos polinômios de Hermite, que permitem encontrar qualquer modo  $TEM_{xy}$  e em especial, o modo  $TEM_{00}$ .

### A.1 Modo fundamental gaussiano

A equação, que descreve a propagação da luz num meio homogêneo com índice de refração  $n$ , é dado por:

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} E = 0 \quad (\text{A.1})$$

Próximo de uma fonte de luz pontual, as frentes de ondas são esféricas e a equação (A.1) admite a seguinte solução:

---

<sup>1</sup>Toda dedução foi baseada no artigo: KOGELNIK, H.; LI, T. *Applied Optics*, **5**, 10 (1966).



$$E(\vec{r}, t = 0) = \frac{E_0}{r} e^{ikr} = \frac{E_0}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} e^{ik\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A.2})$$

Para grandes distâncias ( $z \gg 1$ ), as ondas esféricas podem ser tratadas como ondas planas. Neste caso, a equação (A.2) pode ser expandida e expressa da seguinte forma:

$$E(\vec{r}) = \frac{E_0}{z} e^{-ikz} e^{-iK(x^2 + y^2)^2 / 2R} \quad (\text{A.3})$$

Onde,  $x$  e  $y$  representam os pontos de um plano disposto perpendicularmente à direção de propagação ( $z$ ), figura - A.1.

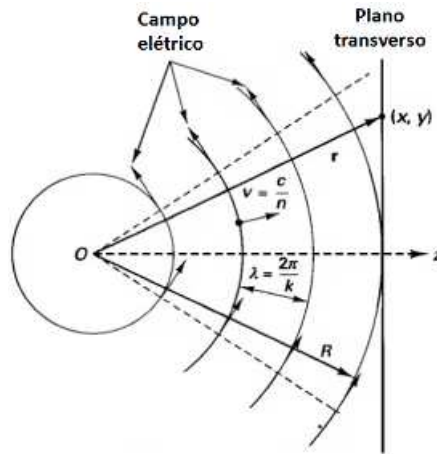


Figura A.1: Representação de uma onda esférica em duas dimensões.

Agora, com relação a característica do feixe gaussiano, é possível constatar que as frentes de ondas são superfícies esféricas e crescem à medida que o feixe se propaga. A figura - A.2, mostra as respectivas frentes de ondas e a variação na intensidade de um feixe ( $TEM_{00}$ ) passando por uma lente convergente. A linha sólida acima e abaixo do eixo -  $z$  representa um ponto, para o qual a intensidade (irradiância) do feixe na direção transversa é igual a  $1/e^2$  de seu valor em relação ao eixo.

Como as frentes de ondas são mais ou menos planas para um feixe gaussiano altamente colimado, a solução para equação A.1 pode ser expressa da seguinte forma:

$$E(r, t) = A(x, y, z) e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{A.4})$$

Onde,  $A(x, y, z)$  representa a amplitude da onda, que deve ser determinada e, uma vez obtida, ela fornecerá informações sobre a variação de fase da onda e sua intensidade. Logo, substituindo-a em (A.1), obtêm-se:

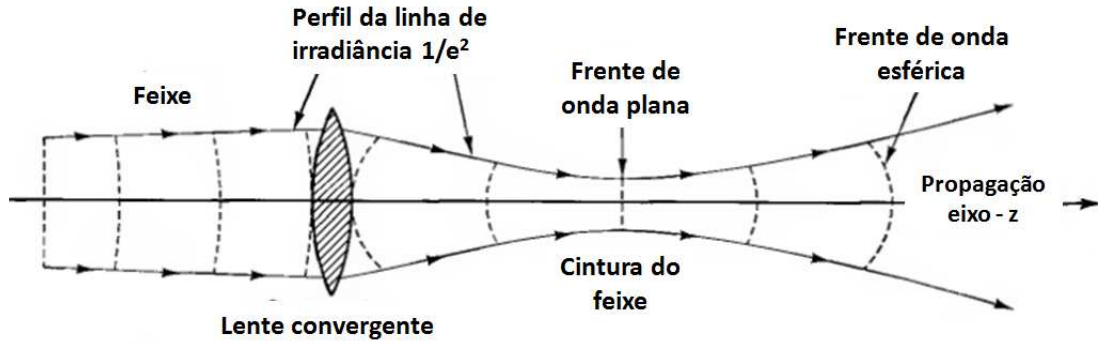


Figura A.2: Feixe de laser confinado na região delimitada pela linha de irradiância  $1/e^2$  e é focado por uma lente convergente. O feixe incidente na lente está altamente colimado, fazendo com que as frentes ondas estejam quase planares. Após passar pela lente, o feixe é altamente focado, formando uma cintura, após esta, o feixe diverge novamente.

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + 2ik \frac{\partial A}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Esta equação é conhecida por equação paraxial, pois o termo  $\partial^2 A / \partial z^2$  foi desprezado. A sua solução é complexa e não-trivial, mas ela pode ser obtida se procurar uma simetria axial na aproximação realizada para onda esférica e escrevê-la da seguinte forma:

$$A(x, y, z) = E_0 e^{i\{p(z) + [k(x^2 + y^2)^2 / 2q(z)]\}} \quad (\text{A.6})$$

Onde,  $p(z)$  representa o mudança de fase e  $q(z)$  é um parâmetro complexo do feixe, que descreve a variação gaussiana na intensidade do feixe com a distância  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  em relação ao eixo óptico e também a curvatura da frente de onda próximo do eixo. Então, substituindo-a em A.1, obtêm-se:

$$\left[ \left( \frac{2ik}{q} - 2k \frac{\partial p}{\partial z} \right) + \left( \frac{k^2}{q^2} \frac{\partial q}{\partial z} - \frac{k^2}{q^2} \right) (x^2 + y^2) \right] = 0 \quad (\text{A.7})$$

Como  $x$  e  $y$  são arbitrários, a equação acima pode ser resolvida separadamente, obtendo as seguintes soluções:

$$\frac{k^2}{q^2} \frac{\partial q}{\partial z} - \frac{k^2}{q^2} = 0 \longrightarrow q(z) = z + q_0 \quad (\text{A.8a})$$

$$\frac{2ik}{q} - 2k \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \longrightarrow p(z) = -i \ln(z + q_0) \quad (\text{A.8b})$$

Observe, que  $p$  e  $q$  são funções complexas. Por conveniência é introduzido dois parâmetros reais  $R$  e  $w$ , que se relaciona com o parâmetro complexo do feixe ( $q$ ):

$$\frac{1}{\tilde{q}(z)} = \frac{1}{R} + \frac{2i}{kw^2(z)} \quad (\text{A.9})$$

O termo  $w$  na equação acima representa a dimensão transversa do feixe e  $R$ , o raio de curvatura da frente de onda. Por fim, a representação do campo elétrico para o perfil gaussiano fica:

$$E(x, y, z, t) = E_0 e^{ik(x^2+y^2)/2R(z)} e^{-(x^2+y^2)/w^2(z)} e^{i[kz+p(z)-\omega t]} \quad (\text{A.10})$$

O primeiro termo exponencial na equação (A.10) indica que a frente de onda é esférica, o segundo termo mostra, que para algum valor de  $z$  fixo, o campo elétrico decai como uma função de Gauss e o último termo indica que a onda se propaga na direção -  $z$  e contém uma fase ( $p$ ) dependente da posição.

Para determinar o tamanho do raio do feixe, escolhe-se uma posição,  $z = 0$ , que se refere onde a onda é planar, ou seja,  $R(z = 0) = \infty$ . Desta forma, a equação (A.9) se torna:

$$\frac{1}{\tilde{q}_0} = \frac{i\lambda}{\pi w_0^2} \longrightarrow \tilde{q}_0 = -i \frac{\pi w_0^2}{\lambda} = -iz_0 \quad (\text{A.11})$$

Onde,  $w_0$  representa o raio do feixe na cintura e  $z_0$  é o parâmetro confocal ou comprimento de Rayleigh. Este comprimento representa a distância a partir da posição do foco ( $z = 0$ ) na qual o diâmetro do feixe aumenta de  $w(z) \rightarrow \sqrt{2}w_0$ . Para qualquer outra posição, o raio do feixe fica dado por:

$$\tilde{q}(z) = \tilde{q}_0 + z = z - i \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (\text{A.12})$$

Escrevendo-a na recíproca forma, obtêm-se:

$$\frac{1}{\tilde{q}(z)} = \frac{z}{z^2 + z_0^2} + i \frac{z_0}{z^2 + z_0^2} \quad (\text{A.13})$$

Por fim, pode-se igualar as partes reais e imaginárias das equações A.13 e A.9, obtendo as seguintes equações:

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{\pi w_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (\text{A.14a})$$

$$w^2(z) = w_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right] \quad (\text{A.14b})$$

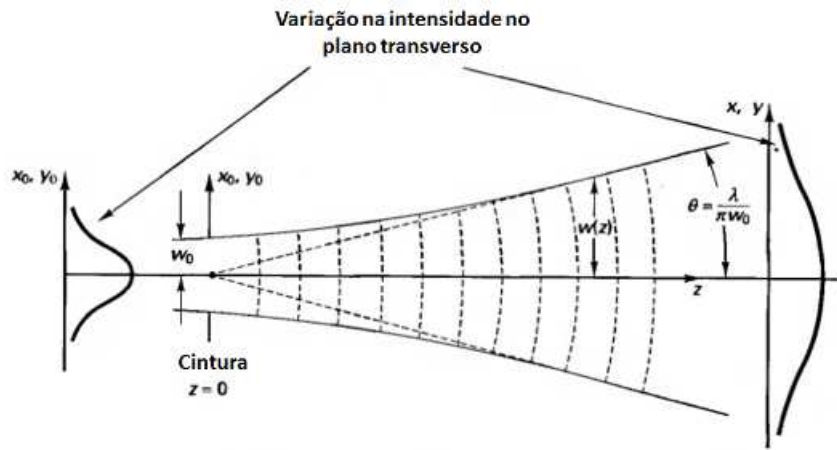


Figura A.3: Feixe gaussiano esférico, propagando-se na direção  $-z$ . O tamanho do raio  $w(z)$  na cintura do feixe é definido como  $w_0$ . Note a mudança na intensidade transversa a medida que o feixe se propaga para direita.

A diferença de fase  $p(z)$  pode ser obtida substituindo  $R(z)$  e  $w^2(z)$  na eq. (A.8b) e integrando-a, ou seja,

$$\frac{dp}{dz} = \frac{i}{q'(z)} \longrightarrow p(z) = \int \left( \frac{i}{R(z)} + \frac{i\lambda}{\pi w^2(z)} \right) dz \quad (\text{A.15})$$

Obtendo o seguinte resultado:

$$p(z) = \frac{i}{2} \ln \left[ \frac{\lambda^2 z^2 + (\pi w_0^2)^2}{(\pi w_0^2)^2} \right] - \arctan \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right) \quad (\text{A.16})$$

A parte real de  $p(z)$  representa a diferença de fase  $\phi$  entre um feixe gaussiano e uma onda plana ideal, enquanto a parte imaginária produz um fator de amplitude  $w_0/w$ , que

está relacionado ao decréscimo da intensidade sobre o eixo a medida que o feixe se propaga. Desta maneira a onda gaussiana (eq. (A.10) no modo  $TEM_{00}$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$E(x, y, z, t = 0) = \frac{E_0 w_0}{w} e^{i(kz - \phi) - (x^2 + y^2) \left( \frac{1}{w^2} - \frac{ik}{2R} \right)} \quad (\text{A.17})$$

## A.2 Feixe de Gauss - Hermite

Admitindo a solução da equação (A.1) seja expressa da seguinte forma:

$$E(\vec{r}) = E_0 g\left(\frac{x}{w}\right) h\left(\frac{y}{w}\right) e^{i\left[p(z) + \frac{kr^2}{2q(z)}\right]} \quad (\text{A.18})$$

Onde,  $g(x/w)$ ,  $h(y/w)$  representam a variação na intensidade do laser sobre o plano transversal. Substituindo a equação A.18 em A.5, obtêm-se:

$$\underbrace{\frac{1}{w^2} \frac{g''}{g} + \frac{2ikx}{w} \left( \frac{1}{q} - \frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial z} \right) \frac{g'}{g}}_1 + \underbrace{\frac{1}{w^2} \frac{h''}{h} + \frac{2iky}{w} \left( \frac{1}{q} - \frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial z} \right) \frac{h'}{h}}_2 + \underbrace{\frac{2ik}{q} - 2k \frac{\partial p}{\partial z}}_3 - \underbrace{\frac{k^2}{q^2} (x^2 + y^2) \left( 1 - \frac{\partial q}{\partial z} \right)}_4 = 0 \quad (\text{A.19})$$

Para um determinado valor  $z$  ou dado plano transversal, o primeiro termo da equação (A.20) depende somente da variável  $x$ ; o segundo apenas de  $y$ , o terceiro é independente das duas e o último só depende de  $z$ . Logo, a equação (A.20) será satisfeita para qualquer  $x$  e  $y$  em um ponto arbitrário  $z$ , quando:

$$\frac{1}{w^2} \frac{g''}{g} + \frac{2ikx}{w} \left( \frac{1}{\tilde{q}} - \frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial z} \right) \frac{g'}{g} = -\lambda_1 \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{1}{w^2} \frac{h''}{h} + \frac{2iky}{w} \left( \frac{1}{\tilde{q}} - \frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial z} \right) \frac{h'}{h} = -\lambda_2 \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{2ik}{\tilde{q}} - 2k \frac{\partial p}{\partial z} = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{k^2}{\tilde{q}^2} (x^2 + y^2) \left( 1 - \frac{\partial \tilde{q}}{\partial z} \right) = 0 \quad (\text{A.23})$$

As equações (A.20) e (A.21) são diferentes apenas nas variáveis, logo suas soluções devem levar ao mesmo resultado. O termo entre parentes pode ser reescrito usando as equações (A.14) e (A.9), ou seja,

$$\frac{1}{\tilde{q}} - \frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{i\lambda}{\pi w^2} \quad (\text{A.24})$$

Agora, fazendo uma mudança de variável ( $\xi = \sqrt{2}x/w$ ), chega-se na equação de Hermite:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \xi^2} - 2\xi \frac{\partial q}{\partial \xi} + \frac{\lambda_1 w^2}{2} q = 0 \quad (\text{A.25})$$

Esta equação admite solução somente se  $\lambda_1 w^2/2 = 2m$ , onde  $m$  deve ser um inteiro positivo. A solução fica expressa pelos polinômios de Hermite:

$$g(\xi) = H_m(\xi) = H_m \left( \frac{\sqrt{2}x}{w} \right) \quad (\text{A.26})$$

Do mesmo modo, obtêm-se a equação para  $h$ :

$$h(\eta) = H_n(\eta) = H_n \left( \frac{\sqrt{2}y}{w} \right) \quad (\text{A.27})$$

Com  $n$  inteiro. Agora, substituindo as equações (A.9) e (A.14) na equação (A.23), assim como, os valores de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  e, por fim, integrando, obtêm-se:

$$p(z) = \frac{i}{2} \ln \left[ \frac{\lambda^2 z^2 + (\pi w_0^2)^2}{(\pi w_0^2)^2} \right] - (m+n+1) \arctan \left[ \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right] \quad (\text{A.28})$$

Por fim, pode-se reunir os termos  $p(z)$ ,  $g(\xi)$ ,  $h(\eta)$  e  $\tilde{q}$ , substituindo-os na equação (A.18):

$$E(\vec{r}) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} H_m \left( \frac{\sqrt{2}x}{w(z)} \right) H_n \left( \frac{\sqrt{2}y}{w(z)} \right) e^{(-x^2+y^2)/w^2(z)} e^{ik(x^2+y^2)/2R(z)} e^{iKz-p(z)} \quad (\text{A.29})$$

Esta equação descreverá o perfil do feixe de um laser em qualquer modo  $TEM_{xy}$ .

# Apêndice B

## Caldo da cana-de-açúcar

Por meio da técnica experimental de Z-scan e refratometria, determinou-se os índices de refração não-linear e linear, uma vez que as técnicas apresentam grande sensibilidade para investigar as propriedades ópticas tanto de fluídos anisotrópicos, como os cristais líquidos, quanto de fluídos isotrópicos, que no presente caso, refere-se ao caldo da cana-de-açúcar.

O processo de preparação do caldo seguiu as normas exigidas pela CONSECANA e o processo de análise consistiu em extrair os colmos superiores e inferiores para prensagem dos mesmos de forma individual. Seguindo as normas, os colmos foram prensados numa pressão constante de  $250\text{Kg}/\text{cm}^2$  num intervalo de 60 segundos. A prensa hidráulica utilizada e o porta amostra são mostrados na figura - B.1(a).

Neste trabalho, três variedades de cana-de-açúcar foram consideradas (RB72454, RB867515 e SP419) com longevidade de aproximadamente 13 meses. Antes da prensagem, pesou-se as amostras em  $\approx 500\text{ g}$  e foram lavadas em água corrente. Após estas etapas, elas foram prensadas e na sequência filtrado o caldo.

A medida do índice de refração linear e brix consistiu em colocar o caldo no porta amostra do refratômetro Atago, modelo  $RX - 5000\alpha$  de alta resolução, figura - B.1(b). Os parâmetros foram determinados em função da temperatura em um domínio de 10 a 40 °C. Concomitantemente, foram realizadas medidas via técnica varredura - Z, cujo arranjo

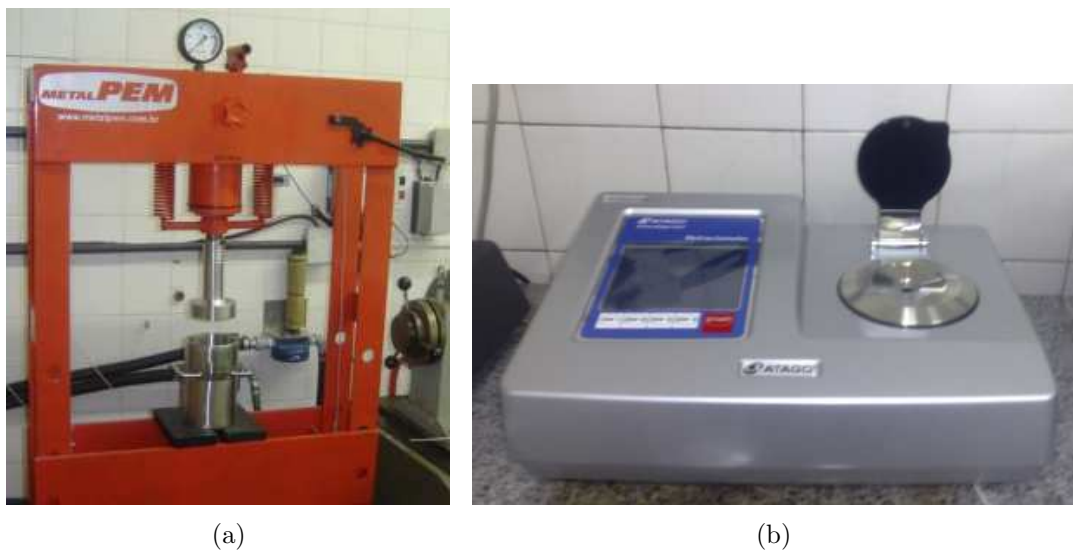


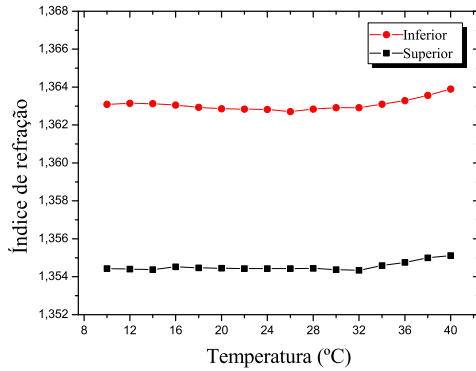
Figura B.1: Aparato experimental: a) Prensa utilizada para extração do caldo de cana-de-açúcar; b) Refratômetro digital Atago, modelo  $RX - 5000\alpha$ .

experimental já foi detalhado.

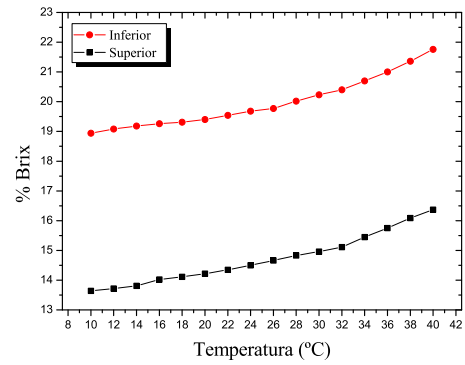
A figura - B.2(a), B.3(a) e B.4(a) mostram o comportamento do índice de refração *versus* temperatura para as três variedades investigadas. Note que todas variedades apresentaram um índice de refração maior para o colmo inferior e, da mesma forma, observa-se um comportamento semelhante para o Brix (figura - B.2(b), B.3(b) e B.4(b)). Fato este, está relacionado ao maior teor de sacarose nos colmos inferiores. Os dados obtidos via Z-Scan é mostrado na figura - B.5. Comparando a figura B.5(b) e B.4(a), é possível constatar que o índice não - linear segue um comportamento parecido com o caso linear.

Por fim, os resultados mostraram-se sensíveis às técnicas, mostrando claramente a diferença entre os colmos superiores e inferiores. Este é um resultado preliminar, que se encontra ainda em processo de avaliação e novos experimentos serão necessários para uma conclusão mais fidedigna sobre este comportamento.



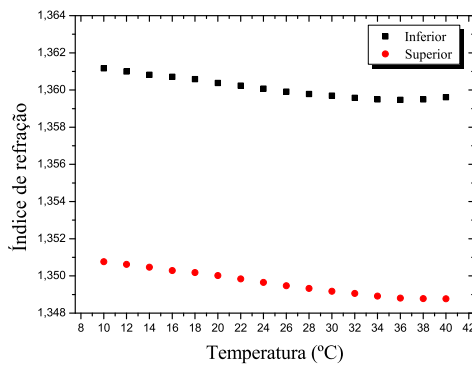


(a)

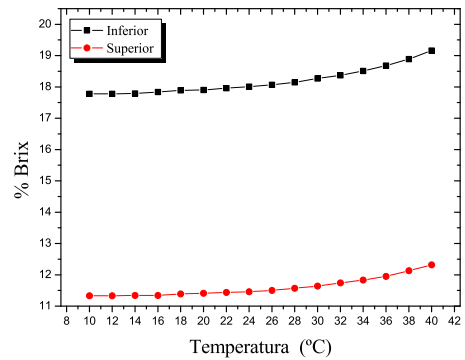


(b)

Figura B.2: Medidas de índice de refração (a) e brix (b), variedade RB72454.

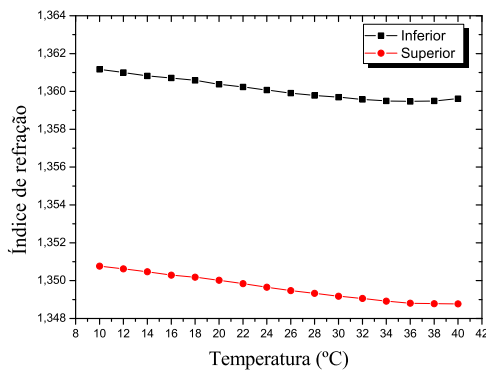


(a)

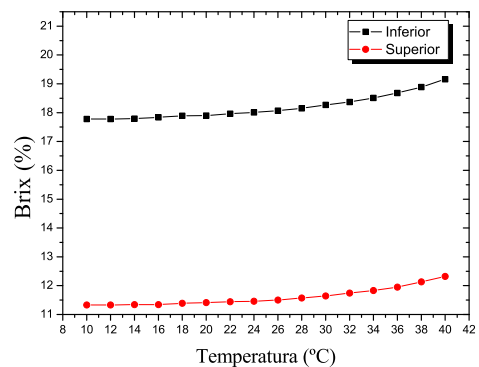


(b)

Figura B.3: Medidas de índice de refração (a) e brix (b), variedade RB867515.

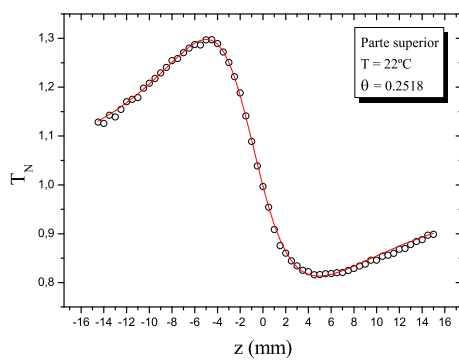


(a)

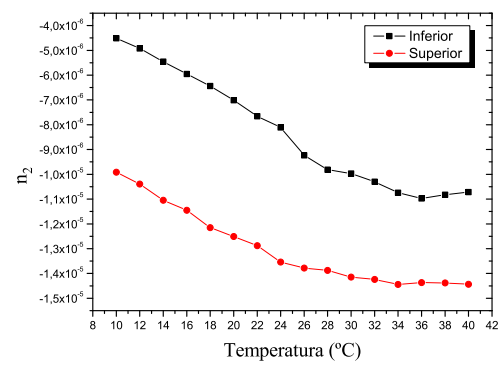


(b)

Figura B.4: Medidas de índice de refração (a) e brix (b), variedade SP419.



(a) Variedade SP419



(b) Variedade SP419

Figura B.5: Resultados obtidos via Z-scan. a) Curva da transmitância normalizada em função da posição; b) Índice de refração não - linear versus temperatura.

# Apêndice C

## Artigos Publicados

## An optical microscopy study of the biaxial - calamitic nematic lyotropic phase transition

D. A. Oliveira<sup>1,2</sup>, D. D. Luders<sup>1</sup>, G. P. Souza<sup>1</sup>, N. M. Kimura<sup>1</sup>, and A. J. Palangana<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil

<sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006 - Campo Mourão, Paraná, Brazil

Received 5 June 2009, revised 8 September 2009, accepted 11 September 2009

Published online 25 September 2009

**Key words** discotic nematic, biaxial nematic, calamitic nematic.

**PACS** 61.30.-v, 64.70.M-, 64.70.mj, 61.30.St

Lyotropic nematic textures are investigated, using optical microscopy, near the reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) - discotic nematic ( $N_D^-$ ) - biaxial nematic ( $N_B$ ) - calamitic nematic ( $N_C^+$ ) - isotropic ( $I$ ) phase transitions in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ . The  $N_B$ , intermediate phase between the two uniaxial nematic ones, is characterized by optical birefringence measurements. In this way, using a polarizing microscope and a colour CCD digital camera, the  $N_B - N_C^+$  phase transition is identified as well as the domain of the  $N_B$  phase and  $N_D^- - N_B$  transition point in accordance with optical birefringence data.

© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

### 1 Introduction

Biaxial nematic lyotropic phase has been the subject of extensive studies by several authors [1-10] from the onset of the 1980's. The uniaxial nematic phases have been shown to be prolate (calamitic -  $N_C^+$ ) and oblate (discotic -  $N_D^-$ ) micellar aggregates dispersed in water [11]. The  $N_D^-(N_C^+)$  phase presents positive (negative) optical birefringence and negative (positive) anisotropy of diamagnetic susceptibility [1,12-14]. The biaxial nematic phase ( $N_B$ ) appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. From order parameter point of view, the  $N_B$  phase is characterized by a second-rank tensor and two macroscopic order parameters are required to describe the amount of order of this biaxial phase [15]. Optical experiments via conoscopic observation [1], optical birefringence [3] and refractive index measurements [8] were utilized to establish the existence of a biaxial nematic phase observed between the discotic and calamitic nematic phases for the potassium laurate, 1-decanol and  $D_2O$  lyotropic mixtures [1,3]. For a particular choice of temperature and concentration conditions of this lyotropic system, we found a rich sequence of phase transitions, reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) - discotic nematic ( $N_D^-$ ) - biaxial nematic ( $N_B$ ) - calamitic nematic ( $N_C^+$ ) - isotropic ( $I$ ), determined by optical microscopy and optical birefringence measurements. These phase transitions were also studied by means of digital image processing [16]. The schlieren texture, characteristic of these nematic phases, is not stable in  $N_D^-$  phase and when observed with a polarizing microscope upon heating it transforms to a pseudoisotropic texture. On the other hand, the schlieren texture is more stable in  $N_B$  and  $N_C^+$  phases [2,16] and in this way, the  $I_{RE} - N_D^- - N_B$  and  $N_C^+ - I$  transition points are easily identified through optical microscopy. On the contrary, the recognition of the transition point  $N_B$  to  $N_C^+$ , by optical observations between schlieren textures, is difficult to read [2]. This phase sequence is investigated here via optical microscopy observation in a nematic sample uniformly aligned by a magnetic field and in particular the  $N_B - N_C^+$  transition point. In this context on this work, through polarizing microscope and a colour CCD digital

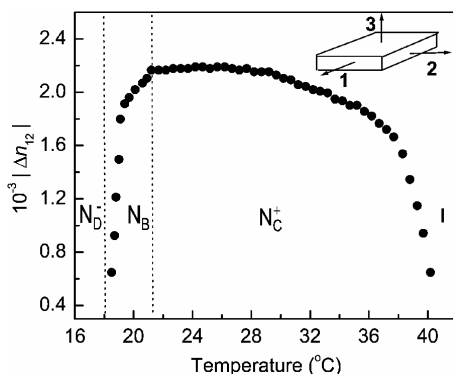
\* Corresponding author: e-mail: palanga@dfi.uem.br

camera, the  $N_B - N_C^+$  phase transition is identified as well as the domain of the  $N_B$  phase and  $N_D^- - N_B$  transition point in accordance with optical birefringence data.

## 2 Experimental

Nematic sample was prepared with the following concentrations [4,16] in weight percent: potassium laurate ( $KL$ : 25.30), decanol ( $DeOH$ : 6.24) and  $D_2O$  (68.46). The nematic phases were determined by optical microscopy and optical birefringence measurements that presents the following sequence:  $I_{RE} - N_D^-$  (13.8 °C),  $N_D^- - N_B$  (18.6 °C),  $N_B - N_C^+$  (21.2 °C) and  $N_C^+ - I$  (40.3 °C). Temperature dependences of optical birefringence, near the  $N_D^- - N_B$  and  $N_B - N_C^+$  phase transitions, were performed through Berek compensator [7,17]. The nematic sample was prepared in sealed planar glass cells (length 44 mm, width 12.5 mm and 0.2 mm of light path) from Hellma GmbH & Co. The laboratory frame axes are defined with the  $I$ -2 plane parallel to the boundary surfaces and 3 is the normal axis to biggest surface of sample cell with  $I(2)$  parallel axis to the length (width) of the cells [18]. Homeotropic alignment of the discotic nematic sample was performed by a magnetic field of 10 kG parallel to the  $I$ -2 axis of the laboratory frame combined with rotations of the sample around of the 3 - axis. In the  $N_C^+$  phase the planar alignment was obtained by a magnetic field parallel to the  $I$ - axis of the same magnitude.

The orientational configuration of the  $N_B$  phase is defined by three mutually perpendicular twofold axes of symmetry,  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{m}$  and  $\mathbf{n}$  fixed in the micelle. These axes are not independent, it is enough to fix two of them and the third one will be automatically determined. In this sense, they are connected by  $\mathbf{l} = \mathbf{m} \times \mathbf{n}$  [7,15,19]. In the  $N_B$  phase a magnetic field of the same magnitude aligns the director along the direction of  $\chi_1$ , which coincide with the  $I$ -axis. Furthermore, we believe that the alignment of the  $N_B$  phase along the 3 axis is induced by the boundary conditions parallel to the director  $\mathbf{l}$ . This experimental procedure employed here is justified by Yu and Saupe [1] where the principal diamagnetic susceptibilities satisfies the relations  $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$ . The sample is placed in a hot stage (MK200) device and the sample temperature was controlled by a Heto circulating temperature bath stable within 0.01 K. The optical investigation was carried out by using a Leica polarizing microscope connected to the Sony colour CCD digital camera.

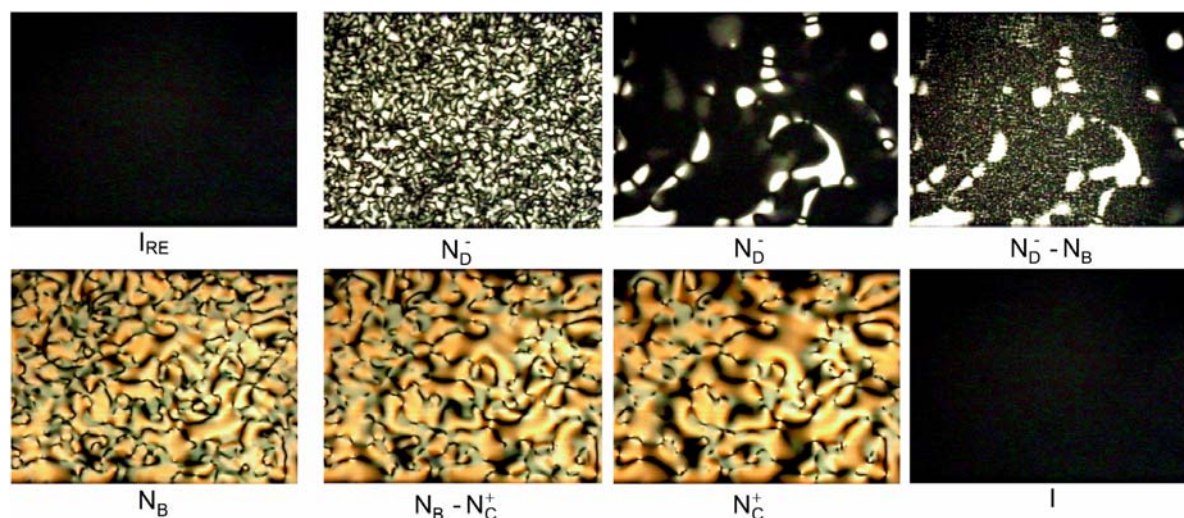


**Fig. 1** Optical birefringence ( $\Delta n_{12}$ ) versus temperature of  $KL/DeOH/D_2O$  system [7].  $N_D^-$ ,  $N_B$ ,  $N_C^+$  and  $I$  are the discotic nematic, biaxial nematic, calamitic nematic and isotropic phases, respectively. The sketch at upper right corner shows the sample holder and the laboratory frame axes adopted [3,8].

## 3 Results and discussion

The optical birefringence ( $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$ ) as a function of the temperature, near the  $N_D^- - N_B - N_C^+ - I$  phase transitions, reproduced from [16], is presented in figure 1. As one see from figure 1, the temperature range of the biaxial nematic phase is around 2.6 °C. This result is in accordance with the phase diagrams reported in the literature [1,4] and it is also consistent with optical birefringence measurements performed on the similar lyotropic mixtures [7,8,17,18]. Figure 2 shows the nematic textures obtained upon heating from the reentrant isotropic phase near the  $I_{RE} - N_D^- - N_B - N_C^+ - I$  phase transitions. The schlieren texture, in  $N_D^-$  phase near the  $I_{RE} - N_D^-$  phase transition [20], transforms to a pseudoisotropic texture and turns to a bright irregular domain at  $N_D^- - N_B$  phase transition, as exhibited in figure 2, and after completion of the transition the  $N_B$  phase is characterized by the presence of smooth schlieren [2,16]. This schlieren texture disappears at  $N_C^+ - I$  phase transition. The  $I_{RE} - N_D^-$ ,  $N_D^- - N_B$  and  $N_C^+ - I$  transition points are identified in figure 2. This result is in

agreement with the optical microscopy observations performed in similar lyotropic system [1,2,16]. The surface alignment [21] of  $N_C^+$  ( $N_D^-$ ) phase is parallel (perpendicular) to the biggest surface of the glass cells while that the surface alignment in the  $N_B$  phase is parallel to the  $I$  - axis and perpendicular to the  $3$  - axis. In this sense, the recognition of the transition point  $N_B$  to  $N_C^+$ , by optical observations between schlieren textures, is difficult to read [2]. Therefore, our birefringence data shown that, this transition point occurs at 21.2 °C as indicated in figure 1. This result also has been confirmed via digital image processing method of the nematic textures [16,22].



**Fig. 2** Lyotropic nematic textures, magnification  $\times 50$ :  $I_{RE}$  (13.5 °C)  $\rightarrow N_D^-$  (14.4 °C)  $\rightarrow N_D^-$  (18.5 °C)  $\rightarrow$  near the  $N_D^- - N_B$  phase transition  $\rightarrow N_B$  (20.5 °C)  $\rightarrow$  near the  $N_B - N_C^+$  phase transition  $\rightarrow N_C^+$  (22.4 °C)  $\rightarrow I$  (41.5 °C).  $I_{RE}$  is the reentrant isotropic phase. (Online color at [www.crt-journal.org](http://www.crt-journal.org))



**Fig. 3** Lyotropic aligned nematic textures, magnification  $\times 50$ : near the  $N_D^- - N_B$  phase transition  $\rightarrow N_B$  (20.5 °C)  $\rightarrow$  near the  $N_B - N_C^+$  phase transition  $\rightarrow N_C^+$  (22.4 °C). (Online color at [www.crt-journal.org](http://www.crt-journal.org))

Figure 3 presents the aligned nematic textures determined upon heating from the discotic nematic phase near the  $N_D^- - N_B - N_C^+$  phase transitions. We remember that the  $N_D^-$  ( $N_C^+$ ) phase presents negative (positive) anisotropy of diamagnetic susceptibility. It means that via magnetic interaction the  $N_D^-$  ( $N_C^+$ ) phase texture is homeotropic (planar) aligned, respectively. Aligned nematic sample in a planar glass cells 0.2 mm of light path between crossed polarizers, at 45° of the light polarizing direction, is observed through optical microscope connected to the CCD camera. This experiment was realized in the presence of the magnetic field ( $\sim 10$  kG) parallel to the  $I$ - axis of the laboratory frame. The homeotropic texture in  $N_D^-$  phase is transformed into a yellowish texture at  $N_D^- - N_B$  phase transition, as exhibited in figure 3, and after the transition is completed the  $N_B$  phase is characterized by the presence of smooth yellow texture. The yellow texture transforms to a reddish texture at the  $N_B - N_C^+$  phase transition. This texture, in the range of  $N_C^+$  phase, disappears only near the  $N_C^+ - I$  phase transition. Note that, the  $N_B - N_C^+$  transition point is identified as well as the domain of the  $N_B$  phase by optical microscopy observations, in accordance with the optical birefringence data [3,7,8] presented in figure 1. The  $N_B - N_C^+$  phase transition is confirmed by our data and the  $N_B$  phase appears clearly as an intermediate phase between  $N_D^-$  and  $N_C^+$  nematic phases.

## 4 Conclusion

To sum up, we have carried out a nematic texture study by optical microscopy near the  $I_{RE} - N_D^- - N_B - N_C^+ - I$  phase transitions of a lyotropic mixture ( $KL/DeOH/D_2O$ ). In this way, the  $N_B - N_C^+$  transition point is identified by direct optical microscopy observations in nematic sample uniformly aligned. To the best of our knowledge, this experiment presents the first optical investigation of this important transition point. The obtained results are consistent with the occurrence of a biaxial nematic phase between the two uniaxial nematic phases reported in liquid crystal literature [1- 4,8]. As a final remark, we mention that the study of the angle between optical axes in the range of this biaxial nematic phase would be of considerable interest for the future work.

**Acknowledgments** Many thanks are due to M. Simões (Brazil) for useful discussions and the Brazilian Agencies CAPES, CNPq/MCT and Fundação Araucária (PR) for the financial support.

## References

- [1] L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **45**, 1000 (1980).
- [2] A. Saupe, P. Boonbrahm, and L. J. Yu, J. Chim. Phys. **80**, 7 (1983).
- [3] Y. Galerne and J. P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. **51**, 2109 (1983).
- [4] A. M. Figueiredo Neto, L. Liebért, and Y. Galerne, J. Phys. Chem. **89**, 3737 (1985).
- [5] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liebért, J. Chem. Phys. **87**, 1851 (1987).
- [6] V. Bereinov, V. Cabuil, R. Perzynski, and Y. Raikher, J. Phys. Chem. B **102**, 7132 (1998).
- [7] A. J. Palangana, M. Simões, O. R. dos Santos, and F. S. Alves, Phys. Rev. E **67**, 030701 (2003).
- [8] P. A. Santoro, A. R. Sampaio, H. L. F. da Luz, and A. J. Palangana, Phys. Lett. A **353**, 512 (2006).
- [9] W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro, and A. J. Palangana, Eur. Phys. J. E **24**, 247 (2007).
- [10] E. F. Henriques, C. B. Passos, V. B. Henriques, and L. Q. Amaral, Liq. Cryst. **35**, 555 (2008).
- [11] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, and M. C. Holmes, J. Phys. Chem. **87**, 3991 (1983).
- [12] K. Radley, L. W. Reeves, and A. S. Tracey, J. Phys. Chem. **80**, 174 (1976).
- [13] F. Y. Fujiwara and L. W. Reeves, J. Phys. Chem. **84**, 653 (1980).
- [14] A. Nesrullajev and S. Oktik, Cryst. Res. Technol. **42**, 44 (2007).
- [15] E. Govers and G. Vertogen, Phys. Rev. A **30**, 1998 (1984).
- [16] A. R. Sampaio, A. J. Palangana, and R. C. Viscovini, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **408**, 45 (2004).
- [17] R. D. Turchiello and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E **54**, 1618 (1996).
- [18] Y. Galerne and J. P. Marcerou, J. Phys. (Paris) **46**, 589 (1985).
- [19] Y. Galerne, Mol Cryst. Liq. Cryst. **292**, 103 (1997).
- [20] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, and A. J. Palangana, Liq. Cryst. **31**, 347 (2004).
- [21] A. M. Ribas, L. R. Evangelista, A. J. Palangana, and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E **51**, 5204 (1995).
- [22] B. Montrucchio, A. Sparavigna, and A. Strigazzi, Liq. Cryst. **24**, 841 (1998).

# Reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition in potassium laurate-decanol-D<sub>2</sub>O mixtures

W.S. Braga, N.M. Kimura, D.D. Luders, A.R. Sampaio, P.A. Santoro, and A.J. Palangana<sup>a</sup>

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 - Maringá, PR, Brazil

Received 2 August 2007

Published online: 23 November 2007 – © EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag 2007

**Abstract.** The phase diagram is an interesting field of research, particularly in lyotropic liquid crystals (LLC). In this way, one of the most important phase diagrams of this LLC system was reported by Yu and Saupe. Two uniaxial (calamitic — $N_C$  and discotic — $N_D$ ) and one biaxial nematic ( $N_B$ ) phases were determined by these authors. Furthermore, in this phase diagram the classical isotropic phase ( $I$ ) was observed at high temperature as well as a reentrant isotropic phase ( $I_{RE}$ ) which takes place at lower temperature. Later, this phase diagram was also studied by several authors and in all cases the  $I_{RE}$ - $N_C$ - $I$  phase transitions were not observed. In this work, we present a study of this phase diagram through digital image processing and refractometry optical techniques. The occurrence of these phase transitions is investigated and characterized. In addition, the order parameter is obtained based on the Vuks hypothesis from a particular point, in the range of the  $N_C$  phase, where the absolute value of the optical birefringence ( $\Delta n$ ) is maximum.

**PACS.** 61.30.-v Liquid crystals – 61.30.St Lyotropic phases – 64.70.M- Transitions in liquid crystals – 64.70.mj Experimental studies of liquid crystal transitions

## 1 Introduction

One of the most interesting fields of research with lyotropic liquid crystals (LLC) is the study of the phase diagram, in particular when a reentrant isotropic phase takes place. These systems are formed by mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under convenient temperature and concentration conditions. The basic units of the LLC are anisotropic micelles [1]. In the temperature-concentration phase diagram reported by Yu and Saupe [2], two uniaxial and one biaxial nematic phases were observed. The uniaxial nematic phases have been shown to be prolate (calamitic — $N_C$ ) and oblate (discotic — $N_D$ ) micellar aggregates dispersed in water. The biaxial nematic phase ( $N_B$ ) appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. Furthermore, in this phase diagram the classical isotropic phase was observed at high temperature as well as a reentrant isotropic phase which takes place at lower temperature. Later, this phase diagram was also studied by Galerne and co-workers [3] at a constant decanol (DeOH) concentration (6.24 wt%). This (DeOH) concentration is the same utilized in the study of the Saupe diagram [2]. Therefore, in both cases the reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition was not ob-

served. In this way, we present a study of this phase diagram at a slightly different (6.17 wt%) concentration of DeOH. Through digital image processing [4,5] and refractometry optical techniques [6], the occurrence of reentrant isotropic ( $I_{RE}$ )-calamitic nematic ( $N_C$ ) and  $N_C$ -isotropic ( $I$ ) phase transitions is investigated and characterized in this work. In addition, the order parameter, is obtained based on the Vuks hypothesis [7,8] from a particular point, in the range of the  $N_C$  phase, where the absolute value of the optical birefringence ( $\Delta n$ ) is maximum [6]. It is important to mention that the experimental result presented here concerning the reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition is a complementary study of the performed investigations at reentrant isotropic-discotic nematic [9–11] and uniaxial-biaxial nematic phase transitions [12] in different concentrations of potassium laurate (KL), DeOH and D<sub>2</sub>O mixtures. In this context, our experimental results are discussed.

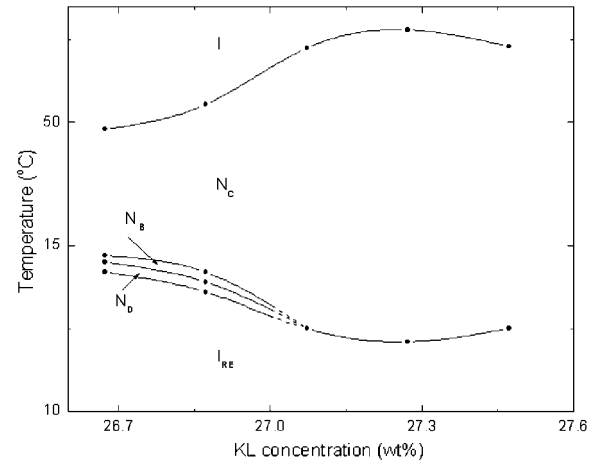
## 2 Fundamentals

The lyotropic system investigated in this work [2,3] is a mixture of potassium laurate (KL), decanol (DeOH) and D<sub>2</sub>O. The nematic lyotropic phases are investigated and characterized by means of the several experimental techniques, optical microscopy, optical conoscopy, optical refractometry and digital image processing. Polarized light

<sup>a</sup> e-mail: palanga@dfi.uem.br



optical microscopy is used to observe the discotic and calamitic nematic textures and also to determine the temperatures of the phase transitions:  $N_D$ - $I_{RE}$ ,  $N_D$ - $N_B$ ,  $N_C$ - $I_{RE}$  and  $N_C$ - $I$ , respectively. In this case, the nematic samples are sealed in flat microslides from Vitro Dynamics Inc., 200  $\mu\text{m}$  thick and placed in a hot stage (HSI) with an accuracy of 0.01 K. The  $N_D$  ( $N_C$ ) phase presents positive (negative) optical birefringence. An optical polarizer is coupled to the Abbe refractometer in order to get the ordinary and extraordinary refractive indices and, as consequence, the optical birefringence. The  $N_D$ - $N_B$  point transition is characterized, via microscopic observations, by the appearance of bright irregular spot birefringences and gradually schlieren texture forms. On the other hand, the optical characterization of the  $N_B$ - $N_C$  phase transition requires special attention. This transition point cannot be recognized readily by microscopic observations. In this sense, optical conoscopic, optical refractometry and digital image processing are used to determine the range of the  $N_B$  phase as well as the respective transition point. The details of these experimental techniques employed in this study are discussed and described in references [4–6, 11–14]. In addition, we present here measurements of the extraordinary ( $n_{\parallel}$ ) and ordinary ( $n_{\perp}$ ) refractive indices near the  $I_{RE}$ - $N_C$  and  $N_C$ - $I$  phase transitions as a function of temperature, for a particular concentration in weight percentage of this range, potassium laurate (KL: 27.07), decanol (DeOH: 6.17) and ( $\text{D}_2\text{O}$ : 66.76). The phase sequence is the following: reentrant isotropic (12.5 °C) calamitic nematic (54.5 °C) isotropic. The nematic sample was sealed in planar glass cells (length 44 mm, width 12.5 mm, 1.0 mm of light path and refractive index  $n_{\text{glass}} = 1.523$ ) from Hellma. The  $x$ - $y$  plane of the sample is defined with  $x$ ( $y$ )-axis parallel to the length (width) of the cells and  $z$  is the axis normal to the biggest surface of the cells. Planar alignment of the calamitic nematic sample was performed by a magnetic field of 10 kG parallel to the  $x$ -axis of the laboratory frame. When a good planar alignment is achieved with the director of the  $N_C$  phase oriented along the  $x$ -axis, the nematic sample is removed from the electromagnetic field and placed in the Abbe refractometer (Atago-3T, sodium  $D$  line —  $\lambda = 589.3$  nm). The oriented sample was considered as a solid medium and, for optical coupling, Canada balsam which presents a refractive index ( $n = 1.530$ ) was used in this experiment. It is important to mention that in our experimental condition the relation  $n_{\text{sample}} < n_{\text{glass}} < n$  is verified. The refractive-index measurements using this refractometer, with an accuracy of  $2 \times 10^{-4}$ , are based on the internal reflection of light at the interface between the nematic sample and the surface of an optical glass prism. The sample temperature, controlled by a Heto (CBN-18) circulating temperature bath, was stable to 0.01 K. An optical polarizer was coupled to the Abbe refractometer in order to get the  $n_{\parallel}$  and  $n_{\perp}$  refractive indices. In this way, from the  $n_{\parallel}$  and  $n_{\perp}$  refractive indices one obtains the optical birefringence  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , which is negative in this  $N_C$  phase and positive in the discotic nematic phase [11]. From Vuks hypothesis [7, 8], the microscopic order parameter can be

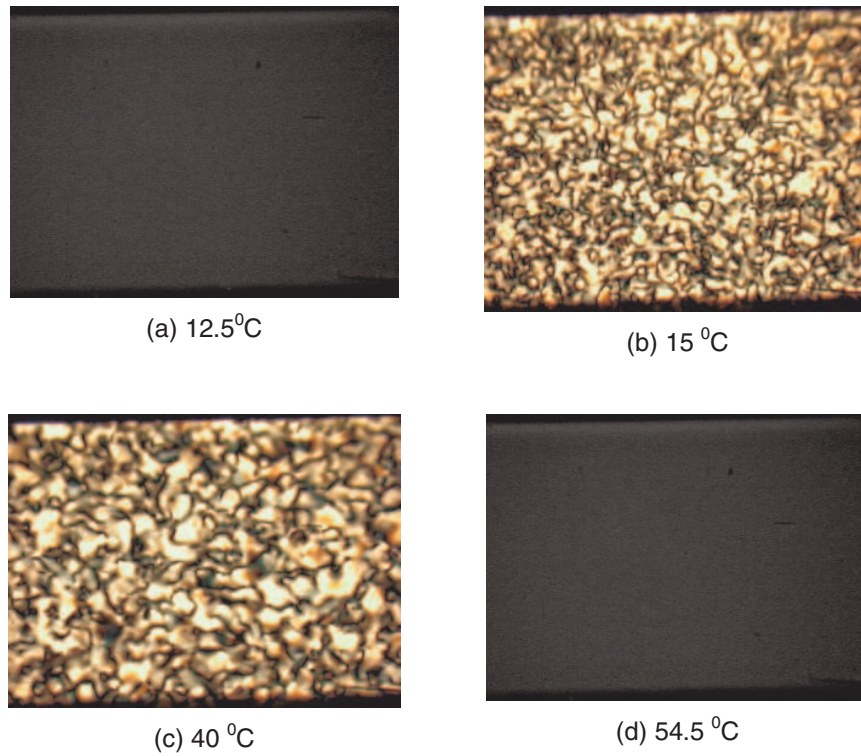


**Fig. 1.** Phase diagram of the nematic phases in the KL/DeOH/ $\text{D}_2\text{O}$  system at 6.17 wt% of DeOH.  $I_{RE}$ ,  $N_D$ ,  $N_B$ ,  $N_C$  and  $I$  are the isotropic reentrant, discotic nematic, biaxial nematic, calamitic nematic and isotropic phases, respectively.

evaluated, in the condition of the maximum optical birefringence in the range of the  $N_C$  phase.

### 3 Results and discussion

Figure 1 shows the temperature and concentration range of the phase diagram of the KL/DeOH/ $\text{D}_2\text{O}$  system where the uniaxial ( $N_D$  and  $N_C$ ) nematic phases, a biaxial ( $N_B$ ) nematic phase and isotropic ( $I_{RE}$  and  $I$ ) phases are observed. The DeOH concentration is constant at 6.17 wt% while the weight concentration ratio ( $r$ ) of  $\text{D}_2\text{O}$  to KL varies from 2.61 to 2.42. In this way, the range of the  $N_D$  and  $N_B$  phases decreases when the ratio  $r$  is lowered to 2.46 and in this case these nematic phases coalesce into the  $I_{RE} \leftrightarrow N_C$  transition point. This particular result is similar to the one observed by Yu and Saupe [2, 15] near the  $N_C$ - $I$  transition in different temperature and concentration conditions of this same lyotropic mixture. The three nematic phases occur near the ratio 2.46 and the sequence by which they transform into each other is  $I_{RE} \leftrightarrow N_D \leftrightarrow N_B \leftrightarrow N_C \leftrightarrow I$ . From  $r = 2.46$  only the  $I_{RE} \leftrightarrow N_C \leftrightarrow I$  phase transitions are observed in this phase diagram as indicated in Figure 1. The experimental result presented here concerning the reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition has not yet been reported in the literature [2, 3]. Typical textures of this phase sequence with a polarizing microscope upon heating are shown in Figure 2. The schlieren texture, characteristic of the nematic phase, is stable in this  $N_C$  phase except for disclination lines that may gradually merge and disappear. The surface alignment of  $N_C$  on well-cleaned microslide surfaces is parallel to the  $x$ -axis. The texture of the  $N_C$  phase may spontaneously obtain some kind of orientation of the micelles and in this case, the geometry of the microslide favors the orientation of the director  $\vec{n}$  parallel to the  $x$ -axis [2, 3, 5]. This reentrant

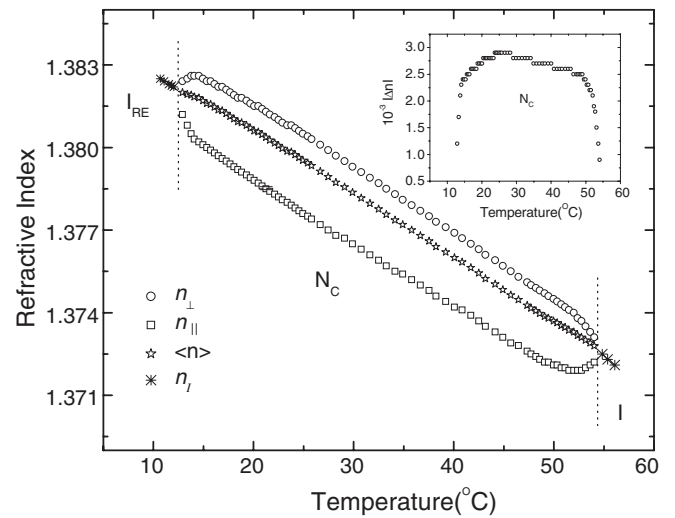


**Fig. 2.** Lyotropic calamitic nematic textures.  $I_{RE}$ ,  $N_C$  and  $I$  are the isotropic reentrant, calamitic nematic and isotropic phases, respectively.

isotropic-calamitic nematic phase transition is now investigated via optical refractometry for a particular concentration of the KL/DeOH/D<sub>2</sub>O mixture indicated in Figure 1. Temperature dependence of the extraordinary ( $n_{||}$ ) and ordinary ( $n_{\perp}$ ) refractive indices, in the range of the  $N_C$  phase, are presented in Figure 3 where, near the  $I_{RE}$ - $N_C$  phase transition,  $n_{\perp}$  ( $n_{||}$ ) decreases (increases) as the temperature decreases until, in the  $I_{RE}$  phase, just one refractive index was determined. On the other hand, near the  $N_C$ - $I$  transition as the temperature increases  $n_{\perp}$  ( $n_{||}$ ) decreases (increases) and both indices trend to one index in the classical isotropic phase. From these refractive-index measurements one obtains the optical birefringence ( $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$ ) which is negative in this  $N_C$  phase [16] and confirms the occurrence of the  $I_{RE}$ - $N_C$ - $I$  phase transitions. The inset of Figure 3 shows the absolute values of  $\Delta n$  as a function of the temperature in the range of the  $N_C$  phase. As one sees from the inset of Figure 3, near the  $I_{RE}$ - $N_C$  transition point,  $\Delta n$  increases in absolute value and becomes maximum around 26°C and subsequently decreases as the temperature increases. The experimental data can be analysed via Vuks's equation [7] which relates the microscopic parameters of the nematic liquid crystals to the macroscopic parameters as follows:

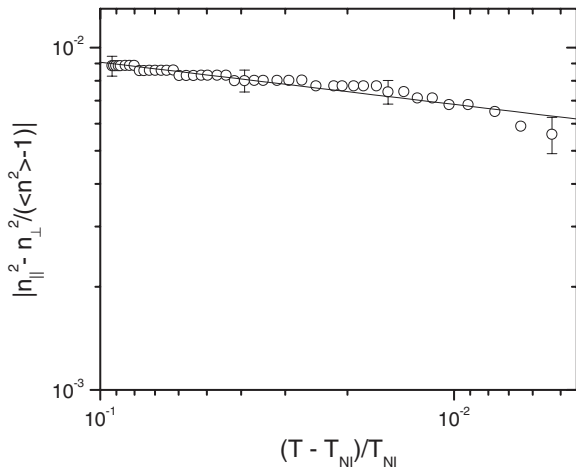
$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i, \quad (1)$$

where  $N$  is the number of molecules (or micelles) per unit volume,  $\alpha_i$  ( $n_i$ ) is the micellar polarizability (refractive index) of the nematic medium,  $n_{||}$  ( $n_{\perp}$ ) is defined, respec-



**Fig. 3.** Refractive index *vs.* temperature of the KL system in the calamitic nematic phase. The inset of this figure shows the birefringence ( $\Delta n$ ) as a function of the temperature.  $I_{RE}$ ,  $N_C$  and  $I$  are the isotropic reentrant, calamitic nematic and isotropic phases, respectively.

tively, for plane waves traveling in the nematic medium with polarization parallel or perpendicular to the optic axis of the nematic sample,  $\alpha_{||}$  ( $\alpha_{\perp}$ ) is the component of the micellar polarizability parallel (perpendicular) to the optic axis and  $\langle n^2 \rangle = (n_{||}^2 + 2n_{\perp}^2)/3$  is the average value of the refractive index in the nematic phase. In addition,



**Fig. 4.** Log-log plot of the refractive-index data *vs.* reduced temperature. The solid line is a linear extrapolation as described in the text.

the macroscopic orientational [7,8] order parameter  $Q$  is associated to the Vuks's hypothesis by

$$\frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle}Q = \frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{\langle n^2 \rangle - 1}, \quad (2)$$

where  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  is defined here as the anisotropy of the micellar polarizability and  $\langle\alpha\rangle = 1/3(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$  is the average value of the micellar polarizability. The order parameter  $Q$  has values between 0 (isotropic phase) and 1 for a completely ordered nematic phase [17]. Let us consider equation (1) and equation (2) in the condition for the maximum optical birefringence ( $\Delta n_{\max}$ ). In this particular point, taking into account the experimental values of  $n_{\parallel}$ ,  $n_{\perp}$  and  $\langle n^2 \rangle$  from Figure 3, we obtain in absolute value  $\Delta\alpha/\langle\alpha\rangle_{\Delta n_{\max}} = 0.0085$ . On the other hand, this ratio can be determined [18], from equation (2) via the procedure described by Haller [8]. In this sense, the  $\log(\frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle}Q)$  is plotted as a function of  $\log(-\tau)$ , where  $\tau$  is the reduced temperature defined as  $\tau = (T - T_{NI})/T_{NI}$  and  $T_{NI}$  is the calamitic nematic-isotropic transition temperature. Making the hypothesis that the  $N_C$  phase could be supercooled to absolute zero ( $Q = 1$ ) and from linear extrapolation of experimental data to  $\tau = -1$  ( $T = 0$  K), we obtain by means of the linear fit with the equation  $Y = A + BX$  (see Fig. 4) the values for  $A = -1.91896$  and  $B = -0.12328$ , where  $Y = \log(\frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle}Q)$  and  $X = -\log(T - T_{NI})/T_{NI}$ , respectively. The adjusted equation is close to the experimental data, particularly, in the vicinity of the maximum optical birefringence. So, the linear extrapolation at  $T = 0$  leads to the value  $\Delta\alpha/\langle\alpha\rangle = 0.01205$ . A similar result of this ratio was obtained by another lyotropic mixture [18]. This value corresponds to  $Q = 1$  and the ratio  $\Delta\alpha/\langle\alpha\rangle_{\Delta n_{\max}} = 0.00885$  was obtained in the condition where  $\Delta n$  rises to a maximum value. In this point, the orientational order macroscopic parameter  $Q$  points up also for the maximum value ( $Q_{\max}$ ). In this case equation (2) gives  $Q_{\max} \cong 0.73$ . This is an important result characteristic of reentrant isotropic-lyotropic nematic phase transi-

tion which reflects, from a macroscopic point of view, the maximum order parameter of the orientation of micelles in this nematic sample.

In summary, we have carried out a phase diagram study of lyotropic mixtures (KL/DeOH/D<sub>2</sub>O). The reentrant isotropic-calamitic nematic-isotropic phase transitions are confirmed by our data. The calamitic nematic phase appears clearly as an intermediate phase between a reentrant isotropic phase and the conventional isotropic phase. The reentrant isotropic phase takes place at lower temperature. To the best of our knowledge, this experiment presents the first investigation of this important phase sequence. Finally, the study of the order parameter by means of NMR technique in a reentrant isotropic calamitic (discotic) nematic phase transition, with special attention for the maximum optical birefringence and phase transition points, would be of considerable interest for the future work.

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq (PADCT), and Fundação Araucária (PR) for the financial support of this work. Many thanks are due to T.A. Pedreira (Brazil) for the careful reading on the redaction of the manuscript.

## References

1. Y. Hendriks, J. Charvolin, M. Rawiso, M.C. Holmes, J. Phys. Chem. **87**, 3991 (1983).
2. L.J. Yu, A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **45**, 1000 (1980).
3. A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, Y. Galerne, J. Phys. Chem. **89**, 3737 (1985).
4. B. Montrucchio, A. Sparavigna, A. Strigazzi, Liq. Cryst. **24**, 841 (1998).
5. A.R. Sampaio, A.J. Palangana, R.C. Viscovini, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **408**, 45 (2004).
6. P.A. Santoro, J.R.D. Pereira, A.J. Palangana, Phys. Rev. E **65**, 057602 (2002).
7. M.F. Vuks, Opt. Spectrosc. **20**, 36 (1966).
8. I. Haller, Prog. Solid State Chem. **10**, 103 (1975).
9. Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, Phys. Rev. A **31**, 4047 (1985).
10. M.J. de Oliveira, A.M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A **34**, 3481 (1986).
11. N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, A.J. Palangana, Liq. Cryst. **31**, 347 (2004).
12. P.A. Santoro, A.R. Sampaio, H.L.F. da Luz, A.J. Palangana, Phys. Lett. A **353**, 512 (2006).
13. A.J. Palangana, M. Simões, O.R. dos Santos, F.S. Alves, Phys. Rev. E **67**, 030701 (2003).
14. A.R. Sampaio, N.M. Kimura, R.C. Viscovini, P.R.G. Fernandes, A.J. Palangana, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **422**, 57 (2004).
15. G. Melnik, P. Photinos, A. Saupe, Phys. Rev. A **39**, 1597 (1989).
16. Y. Galerne, J.P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. **51**, 2109 (1983).
17. E.B. Priestley, P.J. Wojtowicz, P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals* (Plenum Press, New York, 1975).
18. T. Beica, R. Maldovan, M. Tintaru, I. Enache, S. Frunza, Cryst. Res. Technol. **39**, 151 (2004).