



UNIVERSIDADE ESTADUAL  
DE MARINGÁ  
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

Danilo Degan Lüders

# Estudo de propriedades ópticas de uma fase nemática calamítica

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Palangana

Maringá, Maio de 2014

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Danilo Degan Lüders**

**Estudo de propriedades ópticas de  
uma fase nemática calamítica**

Tese de Doutorado apresentada à  
Universidade Estadual de Maringá  
para a obtenção do título de doutor em  
Física.

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

**Banca examinadora:**

Prof. Dr. Antônio José Palangana - UEM/PR (Orientador)  
Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira - UEM/PR  
Prof. Dr. David da Silva Simeão - UTFPR/PR  
Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques - UFSC/SC  
Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura - UEM/PR

Maringá, Maio de 2014

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)**

L944e Lüders, Danilo Degan  
Estudo de propriedades ópticas de uma fase  
nemática calamítica / Danilo Degan Lüders. --  
Maringá, 2014.  
150 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador : Prof. Dr. Antônio José Palangana.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Física - Fase nemática - Propriedade Óptica.  
2. Óptica - Índice de refração linear e não linear.  
3. Óptica - Coeficiente de absorção. 4. Física -  
Parâmetro de ordem. 5. Física - Entropia. I.  
Palangana, Antônio José, orient. II. Universidade  
Estadual de Maringá. Departamento de Física.  
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed.535.2

Zss-2099

# Agradecimentos

- ✓ Em primeiro momento, gostaria de agradecer a Deus por ter me concedido o dom da vida. A minha família e esposa pelos incentivos, dedicação e perseverança.
- ✓ Ao meu orientador Professor Dr. Antônio José Palangana pelo total apoio, incentivo e dedicação; o qual sempre serei grato pela aprendizagem adquirida.
- ✓ Aos amigos de laboratório Davi, Newller e Anderson pela ajuda direta e indireta para o desenvolvimento deste trabalho; também ao Wladimir e Oscar pelos trabalhos realizados em conjunto e também pelos momentos oportunos que tomamos café juntos.
- ✓ À Akiko e a Mônica pela sua total competência e dedicação no trabalho da pós-graduação.
- ✓ Aos amigos de outrora, que aqui fiz serão lembrados para sempre.
- ✓ Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.
- ✓ A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

# RESUMO

No presente trabalho, foi investigado a sequência de fase isotrópica reentrante ( $I_{RE}$ ) – nemática calamítica ( $N_C$ ) – isotrópica ( $I$ ) em uma mistura liotrópica ternária de laurato de potássio ( $KL$ ), decanol ( $DeOH$ ) e água deuterada ( $D_2O$ ); e também a sequência de fase  $N_C - I$  para a mistura de  $TTAB$ ,  $H_2O$  e  $DeOH$ . As fases nemáticas calamíticas foram primeiramente caracterizadas por microscopia óptica de luz polarizada, análise digital de imagens e refratometria. Além disso, foi investigado o dicroísmo linear (anisotropia da absorção) na região do visível e em função da temperatura. Através dos coeficientes de absorção ordinário e extraordinário, no comprimento de onda de máxima absorção, foi calculado o parâmetro de ordem escalar ao longo do range da fase  $N_C$ . A entropia, para a referida fase situada entre duas fases isotrópicas, foi determinada a partir do modelo de Maier-Sauper e pela técnica de processamento de análise digital de imagens. Em concomitância com as respostas ópticas lineares, foi também estudada a resposta óptica não linear mediante a técnica de Z-scan, proposta por Sheik-Bahae em 1989, na sequência de fase  $I_{RE} - N_C - I$ . A curva da transmitância normalizada em função da posição obtida por Z-scan foi analisada com base nos modelos teóricos propostos por Sheik-Bahae e Carter. Ambos os modelos permitem determinar o índice de refração não linear  $n_2$ , que está relacionado com a parte real do tensor de susceptibilidade de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ . Em contrapartida, o composto termotrópico 5CB foi também investigado neste trabalho sob mesmo ponto de vista experimental, em razão da analogia existente entre os sistemas. Os resultados lineares e não lineares provenientes de ambos os compostos foram analisados e discutidos, e comparados com outros resultados preexistentes na literatura.

**Palavras-chaves:** Fase nemática, índice de refração linear e não linear, coeficiente de absorção, parâmetro de ordem e entropia.

# ABSTRACT

In the present work, is investigated the reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) – calamitic nematic ( $N_C$ ) – isotropic ( $I$ ) phase sequence in a ternary lyotropic mixture of potassium laurate ( $KL$ ), decanol ( $DeOH$ ), and deuterated water ( $D_2O$ ); and also the phase sequence  $N_C - I$  for mixing of  $TTAB$ ,  $H_2O$  and  $DeOH$ . The calamitic nematic phases were firstly characterized by optical polarized light microscopy, digital image analysis and refractometry. Furthermore, it is investigated linear dichroism (absorption anisotropy) in the visible region and its dependence on the temperature. Through ordinary and extraordinary absorption coefficients at the wavelength of maximum absorption, the scalar order parameter is calculated along the range of  $N_C$  phase. The entropy to referred to phase located between two isotropic phases is determined from Maier-Saupe’s model and processing digital analysis technique. Concurrently with the linear optical response is also studied the nonlinear optical response by Z -scan technique, proposed by Sheik-Bahae in 1989, in the following phase  $I_{RE} - N_C - I$ . The normalized curve of transmittance in position function obtained by Z -scan is analyzed with base on the theoretical models proposed by Sheik-Bahae and Carter. Both models permit to determine the nonlinear refractive index  $n_2$ , which is related to the real part of the third order tensor susceptibility  $\chi^{(3)}$ . In contrast, the thermotropic compound 5CB is also investigated in this work under the same experimental point of view, in reason of the existent analogy between the systems. The linear and nonlinear results from both compounds are analyzed and discussed, and compared with others results preexisting in the literature.

**Keywords:** Nematic phase, linear and nonlinear refractive index, absorption coefficient, order parameter and entropy.

# Conteúdo

<b>RESUMO</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS . . . . .	2
1.1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS . . . . .	3
1.1.1.1 NEMÁTICO . . . . .	5
1.1.1.2 ESMÉTICO . . . . .	6
1.1.1.3 COLESTÉRICO . . . . .	7
1.1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS . . . . .	8
1.2 OBJETIVOS . . . . .	11
<b>2 Fundamentação teórica</b>	<b>12</b>
2.1 Propagação da luz e sua interação com a matéria . . . . .	12
2.1.1 Propagação da luz em meio dispersivo e absorvedor . . . . .	14
2.2 Equação de Clausius-Mossotti . . . . .	17
2.3 Teoria básica de absorção . . . . .	20
2.3.1 Princípios da espectroscopia de absorção . . . . .	22
2.3.1.1 Absorbância . . . . .	23
2.3.2 Momento de dipolo de transição . . . . .	25
2.4 Propagação da luz em meios anisotrópicos . . . . .	26
2.4.1 Propagação de uma onda plana em um meio anisotrópico . . . . .	28
2.4.2 Superfície normal . . . . .	31
2.4.2.1 Meio uniaxial . . . . .	32
2.4.2.2 Meio biaxial . . . . .	34
2.5 Propriedades dos cristais líquidos uniaxiais . . . . .	35
2.5.1 Parâmetro de ordem . . . . .	35
2.5.2 Anisotropia dos cristais líquidos uniaxiais . . . . .	37
2.5.3 Equação de Vuks . . . . .	39
2.6 Propriedades tensoriais de meios anisotrópicos uniaxiais . . . . .	42
2.6.1 Parâmetro de ordem . . . . .	45

2.7	Dicroísmo linear e parâmetro de ordem . . . . .	47
2.8	Princípios da óptica não linear . . . . .	54
2.9	Equação de onda não linear . . . . .	57
2.9.1	Índice de refração e absorção não lineares . . . . .	59
2.9.2	Efeito de autofocalização e autodesfocalização . . . . .	62
2.9.3	Automodulação de fase . . . . .	65
2.10	Técnica de varredura-Z (Z-scan) . . . . .	65
2.10.1	Introdução . . . . .	65
2.10.2	Descrição da técnica de Z-scan . . . . .	66
2.10.3	Técnica de Z-scan resolvida no tempo . . . . .	69
2.10.4	Modelo teórico de Sheik-Bahae . . . . .	71
2.10.5	Modelo teórico de lente térmica . . . . .	76
2.10.5.1	Relação entre os modelos de Shei-Bahae e de Lente Térmica . . . . .	79
2.10.6	Introdução a não linearidade óptica em cristais líquidos . . . . .	80
2.10.6.1	Não linearidade óptica de origem térmica . . . . .	83
<b>3</b>	<b>Técnicas e procedimentos experimentais</b>	<b>87</b>
3.1	Amostras estudadas . . . . .	87
3.1.1	Preparação das amostras liotrópicas . . . . .	88
3.2	Microscopia óptica de luz polarizada . . . . .	89
3.3	Processamento de análise digital de imagens . . . . .	91
3.4	Refratometria . . . . .	92
3.5	Técnica experimental de Z-scan . . . . .	95
3.5.1	Acondicionamento e orientação das amostras . . . . .	97
3.6	Espectrofotometria . . . . .	98
3.6.1	Espectroscopia de luz polarizada . . . . .	100
<b>4</b>	<b>Resultados experimentais e discussão</b>	<b>104</b>
4.1	Texturas nemáticas . . . . .	104
4.2	Análise digital de imagens . . . . .	109
4.3	Medidas de índice de refração . . . . .	111
4.3.1	Sistema KL: Amostra-1 . . . . .	111
4.3.2	Sistema TTAB: Amostra-2 . . . . .	113
4.3.3	Sistema 5CB . . . . .	115
4.3.4	Análise qualitativa de $dn/dT$ . . . . .	116
4.4	Resposta óptica não linear . . . . .	117
4.4.1	Índice de refração não linear . . . . .	119
4.4.2	Relação entre os modelos de Sheik-Bahae e de Lente Térmica . . . . .	125
4.5	Coefficiente de absorção . . . . .	126
4.5.1	Razão dicróica . . . . .	129
4.6	Determinação do parâmetro de ordem . . . . .	132
4.7	Entropia da fase nemática calamítica . . . . .	136



<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>140</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Artigos publicados</b>	<b>150</b>

# Lista de Figuras

1.1	Em (a) benzoato de colesterila a temperatura entre 179 °C e seu ponto de fusão, 145 °C. Nesse intervalo de temperatura, a substância está na fase líquida cristalina e apresenta uma tonalidade opaca. (b) Benzoato de colesterila fundido a temperatura acima de 179 °C. Nessa região de temperatura, o meio é líquido cristalino, isto é, encontra-se na fase isotrópica. . . . .	4
1.2	Representação da estrutura molecular de um cristal líquido termotrópico. Os anéis de benzeno, <b>A</b> e <b>A'</b> , mais o grupo de ligação <b>X</b> formam o corpo rígido das moléculas, enquanto os grupos <b>R</b> e <b>R'</b> são moléculas levemente flexíveis. . . . .	4
1.3	Meio nemático termotrópico uniaxial (a) calamítico e (b) discótico podem ser vistos como um sistema alongado ou em forma de disco, com os eixos orientados preferencialmente ao longo de uma direção do espaço comum definido pelo diretor $\hat{n}$ . A direção $+\hat{n}$ e $-\hat{n}$ são fisicamente indistinguíveis. . . . .	5
1.4	Mesofase termotrópica (a) esméctica A e (b) esméctica C. O vetor unitário $\vec{n}$ (diretor) indica a direção preferencial das moléculas. . . . .	7
1.5	Representação da estrutura dos cristais líquidos colestéricos. O passo ( $P$ ) da estrutura periódica é a distância de uma volta da hélice. As moléculas estão dispostas num alinhamento médio planar e orientadas em média ao longo de uma direção definida pelo vetor diretor, que está representado pela linha escura entre a hélice e o eixo central. . . .	8
1.6	Molécula de laurato de potássio (ou dodecanoato de potássio). Abaixo dessa estrutura tem-se a sua representação simbólica. A parte circular em preto representa a cabeça polar e a parte zigue-zague denota a cadeia carbônica. . . . .	9
1.7	Em (a) molécula anfifílica do laurato de potássio ( $KL$ ) e sua representação simbólica; (b), (c) e (d) representam a formação micelar discótica, calamítica e lamelar, respectivamente.	10
2.1	Espectro da radiação eletromagnética. . . . .	20
2.2	Ilustração das direções relativas dos vetores e campos associados com a propagação da onda eletromagnética plana em um meio anisotrópico. As relativas magnitudes dos vetores nesta representação são arbitrárias. . . . .	30
2.3	Superfícies de nível para (a) um meio uniaxial positivo ( $v_o > v_e$ ) e (b) um meio uniaxial negativo ( $v_e > v_o$ ). . . . .	33
2.4	Superfícies de nível de um meio biaxial nos planos (a) $yz$ , (b) $zx$ , (c) $xy$ ; em (d) é mostrada em um octante, a superfície de nível para todos os planos. . . . .	35

2.5	Ilustração dos vetores $\vec{n}$ e $\vec{a}$ para uma fase nemática em forma de bastão, com o diretor $\vec{n}$ paralelo ao eixo $Z$ . . . . .	36
2.6	Diagrama esquemático mostrando a transformação entre o sistema de coordenadas molecular $xyz$ no sistema de referência do laboratório $XYZ$ . O vetor diretor $\vec{n}$ está paralelo ao eixo $Z$ do sistema do laboratório, enquanto o eixo longo da micela definido pelo vetor $\vec{a}$ é paralelo ao eixo molecular $z$ . . . . .	44
2.7	Orientação do momento de dipolo de transição $\vec{\mu}$ relativo ao sistema de coordenadas $xyz$ da micela, e este relativo ao eixo sistema de coordenadas do laboratório ( $XYZ$ ). O eixo longo da micela está definido pelo vetor $\vec{a}$ . . . . .	48
2.8	(a) Orientação do momento de dipolo de transição $\vec{\mu}$ com respeito ao eixo longo da micela ( $\vec{a}$ ), com o conjunto de coordenadas $XYZ$ fixado na amostra. O eixo $Z$ é paralelo a direção de orientação da amostra. (b)Relação geométrica da radiação incidente num agregado prolatado perfeitamente orientado ao longo do eixo $Z$ com o momento de transição $\vec{\mu}$ formando um ângulo $\beta$ e $\Phi_\mu$ . A direção de propagação da luz é o eixo $Y$ ; $\vec{E}$ é polarizado em um ângulo arbitrário $\theta$ , paralelo ao diretor $\vec{n}$ . $\theta_\mu$ é o ângulo entre $\vec{E}$ e $\vec{\mu}$ , com $\vec{E} \equiv \vec{n}$ . . . . .	53
2.9	Ilustração do efeito positivo (a) e negativo (b) no incremento do índice de refração não linear. Positivo incremento (a) no índice de refração resulta na autofocalização de um feixe gaussiano, enquanto um incremento negativo (b) induz a autodesfocalização. . . . .	63
2.10	Aparato experimental da técnica de Z-scan reportado por Sheik-Bahae. O símbolo $L$ se refere a Lente; $A$ amostra; $I$ íris; $PD$ fotodetector e $z$ corresponde a direção do eixo de propagação do feixe e translação da amostra. . . . .	67
2.11	Efeito de lente convergente precedente da técnica de z-scan para uma amostra não linear com $n_2 > 0$ . Em (a) a amostra está numa região pré-focal, $z < 0$ , o qual induz uma redução na transmitância normalizada pela expansão do feixe na posição do fotodetector; (b) Encontra-se sobre o plano focal, $z = 0$ , os efeitos não lineares são desprezíveis por amostra se comportar como uma lente fina; (c) A amostra está numa região pós-focal, $z > 0$ , a transmitância normalizada aumenta pela colimação do feixe na posição do fotodetector e em (d) é mostrada a curva da transmitância para uma medida de varredura-Z. . . . .	68
2.12	Curva característica da técnica de Z-scan para $n_2 > 0$ e $n_2 < 0$ simulados por computador através do modelo de Sheik-Bahae. . . . .	69
2.13	Ilustração na evolução temporal do sinal da transmitância detectada pelo osciloscópio para três sucessivas posições ao longo do eixo $z$ , para um meio não linear negativo ( $n_2 < 0$ ). . . . .	71
2.14	Curvas teóricas de Z-scan obtidas pelo formalismo de Sheik-Bahae ( $\Delta\phi = -0,2$ ) e pelo modelo de lente térmica ( $\theta = 0,1$ ), para um meio não linear negativo ( $n_2 < 0$ ). . . . .	80
3.1	Diagrama de fase liotrópico para o sistema $KL/DeOH/D_2O$ . A concentração de $DeOH$ é mantida fixa em 6,17 wt%. . . . .	88
3.2	Diagrama de fase para o sistema $TTAB/DeOH/H_2O$ extraído da referência [1]. A razão molar $[H_2O]/[TTAB]$ é mantida constante em 25,7. $I$ – Isotrópico, $H$ – Hexagonal, $L$ – Lamelar, $N_C$ – Nemática calamítica, $N_D$ – Nemática discótica, $N_{BX}$ – Nemática biaxial positiva e $N_{BY}$ – Nemática biaxial negativa. . . . .	88

3.3	Em (a) microscópio óptico de luz polarizada; (b) representação esquemática dos principais componentes do microscópio. . . . .	90
3.4	(a) Decomposição da tonalidade da textura resultante nos padrões de cores RGB (vermelho, verde, azul); (b) Histograma característico do número de pixels em termos da intensidade do padrão de cor azul ( <b>b</b> ) de uma imagem. . . . .	92
3.5	(a) Refratômetro analógico de Abbe, modelo 3T Atago. Na parte superior esquerda é mostrado o campo visual da ocular, contendo a escala de medida e a fronteira claro/escuro; (b) Detalhes do refratômetro de Abbe e (c) Princípio de funcionamento do refratômetro, baseado no fenômeno da reflexão total. . . . .	94
3.6	Refratômetro digital Atago modelo RX-5000 $\alpha$ (a); (b) Princípio de medida do refratômetro através da reflexão interna total da luz. . . . .	95
3.7	Maquete ilustrativa da mesa óptica que compõem o arranjo experimental da técnica de Z-scan. . . . .	96
3.8	Descrição dos principais itens que compõem o arranjo experimental da técnica de varredura-Z. <b>L<sub>1,2,3</sub></b> : Lentes; <b>A</b> : Amostra; <b>CH</b> : <i>Chopper</i> ; <b>I</b> : Íris e <b>PD</b> Fotodetector. . . . .	96
3.9	Peça confeccionada em alumínio, para acomodação do porta-amostra (cubeta) e dos ímãs de neodímio dentro da câmara de aquecimento/resfriamento, utilizada nas medidas de Z-scan. . . . .	98
3.10	Configuração experimental do diretor $\vec{n}$ em relação a direção de polarização do campo elétrico óptico $\vec{E}$ do laser, para determinação dos índices de refração não lineares $n_{2  }$ (a) e $n_{2\perp}$ (b). Também é mostrado a configuração geométrica entre o campo magnético $\vec{H}$ , o diretor $\vec{n}$ , o $\vec{k}$ vetor de onda. . . . .	98
3.11	Esquema dos componentes principais de um espectrofotômetro convencional de feixe único. . . . .	99
3.12	Ilustração da montagem do arranjo experimental inserido no compartimento do espectrofotômetro Varian, modelo Cary-50. Os polarizadores são de calcita (Prismas Grantaylor), $\alpha$ é o ângulo entre o diretor nemático ( $\vec{n}$ ) e a direção de polarização do campo elétrico emitido pela fonte do espectrofotômetro. . . . .	100
3.13	Espectrofotômetro UV-Vis Cary-50. . . . .	101
3.14	Maquete do porta amostra utilizado para medidas de transmitância ordinária e extraordinária. . . . .	102
4.1	Texturas nemáticas, sistema <i>KL</i> , obtidas por microscopia óptica de luz polarizada com ampliação de 50 vezes. (a) $I_{RE}$ ; (b) $I_{RE} \Rightarrow N_C$ ; (c) $N_C \Rightarrow I$ e (d) $I$ . . . . .	106
4.2	Texturas nemáticas, sistema <i>KL</i> , obtidas por microscopia em função da temperatura, sob presença de campo magnético e ampliação de 50 vezes. (a) $I_{RE}$ ; (b) $I_{RE} \Rightarrow N_C$ ; (c) e (d) $N_C$ . . . . .	107
4.3	Texturas nemáticas, sistema TTAB, obtidas por microscopia em função da temperatura, com ampliação de 50 vezes. Em (a) fase isotrópica ( $I$ ); (b) transição de fase isotrópico – nemático calamítico ( $I \Rightarrow N_C$ ) e (c) e (d) fase $N_C$ , respectivamente. . . . .	108
4.4	Texturas nemática do 5CB obtidas por microscopia, ampliação de 50 vezes. Em (a) e (b) $N$ , (c) $N \Rightarrow I$ e (d) $I$ . . . . .	108

4.5	Desvio padrão ( $\sigma$ ) das cores RGB (vermelho, verde, azul) em função da temperatura para as sequências de fases liotrópicas: (a) $I_{RE} \Rightarrow N_C \Rightarrow I$ e (b) $N_C \Rightarrow I$ . . . . .	110
4.6	Desvio padrão ( $\sigma$ ) das cores RGB em função da temperatura para a sequência de fase $N \Rightarrow I$ , composto 5CB. . . . .	111
4.7	Índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ) em função da temperatura para fase nemática calamítica ( $N_C$ ) situada entre duas fases isotrópicas, sendo uma reentrante $I_{RE}$ em baixa temperatura e a outra $I$ em alta temperatura num sistema ternário $KL/DeOH/D_2O$ . O valor médio da fase nemática é dado por $\langle n \rangle = (n_o + 2n_e)/3$ . . . . .	112
4.8	Comportamento do valor absoluto da birrefringência óptica ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) da fase nemática calamítica ( $N_C$ ) em função da temperatura. . . . .	113
4.9	Índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ) em função da temperatura para fase nemática calamítica ( $N_C$ ) – isotrópica ( $I$ ) num sistema ternário $TTAB/DeOH/H_2O$ . O valor médio da fase nemática é dado por $\langle n \rangle = (n_o + 2n_e)/3$ . . . . .	114
4.10	Comportamento do valor absoluto da birrefringência óptica ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) da fase nemática calamítica ( $N_C$ ) em função da temperatura, sistema ternário $TTAB/DeOH/H_2O$ . . . . .	114
4.11	Índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ) em função da temperatura para o composto térmotrópico 5CB, nas proximidades da transição $N \rightarrow I$ . . . . .	115
4.12	Comportamento da birrefringência óptica para fase nemática $N$ em função da temperatura, composto termotrópico 5CB. . . . .	116
4.13	Derivada numérica do índice de refração extraordinário (a) e ordinário (b) obtidos a partir da figura 4.7. . . . .	117
4.14	Derivada numérica do índice de refração extraordinário (a) e ordinário (b) obtidos a partir da figura 4.11. . . . .	117
4.15	Curva característica de Z-scan da transmitância normalizada com resolução espacial para a fase nemática calamítica, em 25 °C. Em (a) e (b) configuração $\vec{n} \parallel \vec{E}$ e $\vec{n} \perp \vec{E}$ , respectivamente. . . . .	118
4.16	Curva característica de Z-scan da transmitância normalizada com resolução espacial para o 5CB na fase nemática, em 25 °C. Em (a) e (b) configuração $\vec{n} \parallel \vec{E}$ e $\vec{n} \perp \vec{E}$ , respectivamente. . . . .	118
4.17	Índice de refração não linear ( $n_2$ ) obtido pelo modelo teórico de Sheik-Bahae, para o sistema liotrópico $KL/DeOH/D_2O$ , na sequência de fase $I_{RE} \Rightarrow N_C \Rightarrow I$ . A configuração do diretor nemático e a polarização do laser $\vec{n} \parallel \vec{E}$ ( $\vec{n} \perp \vec{E}$ ) definem as componentes extraordinárias (ordinárias) de $n_2$ . . . . .	120
4.18	Índice de refração não linear ( $n_2$ ) obtido pelo modelo teórico de Lente Térmica, para o sistema liotrópico $KL/DeOH/D_2O$ na sequência de fase $I_{RE} \Rightarrow N_C \Rightarrow I$ . A configuração do diretor nemático e a polarização do laser $\vec{E} \parallel \vec{n}$ ( $\vec{E} \perp \vec{n}$ ) definem as componentes extraordinárias (ordinárias) de $n_2$ . . . . .	121
4.19	Coefficientes termo-óptico da fase $N_C$ nas proximidades da transição $I_{RE}$ e $I$ calculados pelo modelo teórico de quatro parâmetros. . . . .	123

4.20	Índice de refração não linear ( $n_2$ ) do 5CB em função da temperatura nas fases nemática ( $N$ ) e isotrópica ( $I$ ). A configuração do diretor nemático e a polarização do laser $\vec{n} \parallel \vec{E}$ ( $\vec{n} \perp \vec{E}$ ) definem as componentes extraordinárias (ordinárias) de $n_2$ . Os gráficos (a) e (b) obteve-se a partir dos modelos teóricos de Sheik-Bahae e Lente Térmica, respectivamente.	124
4.21	Correlação entre os índices de refração obtidos via Lente Térmica e Sheik-Bahae usando a razão das equações teóricas de $n_2$ prevista em ambos os modelos. Nestes gráficos, os pontos (—■—) referem-se a conversão (reescalonamento) dos dados obtidos diretamente pela lente térmica no Sheik-Bahae.	126
4.22	Espectro do coeficiente de absorção ordinário ( $\alpha_{\perp}$ ), extraordinário ( $\alpha_{\parallel}$ ) e anisotropia ( $\Delta\kappa$ ) para fase $N_C$ , em $T = 25,0$ °C.	127
4.23	Dependência dos coeficientes de absorção ordinário ( $\alpha_{\parallel}$ ) e extraordinário ( $\alpha_{\perp}$ ) em função da temperatura para fase nemática calamítica $N_C$ , sistema KL. Para um comprimento de onda $\lambda = 550$ nm.	128
4.24	Dependência dos coeficientes de absorção ordinário ( $\alpha_{\perp}$ ) e extraordinário ( $\alpha_{\parallel}$ ) em função da temperatura para fase nemática calamítica $N_C$ , sistema TTAB. Para um comprimento de onda $\lambda = 589$ nm.	129
4.25	Razão dicróica ( $R = \alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$ ) do sistema KL versus temperatura, para fase $N_C$ , com $\lambda = 550$ nm.	130
4.26	Razão dicróica ( $R = \alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$ ) do sistema TTAB versus temperatura, para fase $N_C$ , com $\lambda = 589$ nm.	131
4.27	Razão dicróica do 5CB versus temperatura para $\lambda = 282$ nm. No gráfico menor (inset) é mostrado o coeficiente de absorção, ordinário e extraordinário, em função da temperatura para o mesmo comprimento de onda.	131
4.28	Parâmetro de ordem da fase $N_C$ em função da temperatura, sistema KL. Os parâmetros de ordens do momento de dipolo de transição $S(R)$ é obtido pela razão dicróica e $S(n, A)$ através dos índices de refração e absorbância. O parâmetro de ordem da micela ( $S_{micela}$ ) é obtido pela relação $S_{micela} = -2S(n, A)$ .	134
4.29	Parâmetro de ordem da fase $N_C$ em função da temperatura, sistema TTAB. Os parâmetros de ordens do momento de dipolo de transição, $S(R)$ e $S(n, A)$ , são obtidos pela razão dicróica ( $R$ ), índice de refração ( $n$ ) e absorbância ( $A$ ), respectivamente. O parâmetro de ordem da micela ( $S_{micela}$ ) é obtido pela relação $S_{micela} = -2S(n, A)$ .	135
4.30	Parâmetro de ordem da fase $N$ em função da temperatura para o composto termotrópico 5CB.	136
4.31	Entropia <i>versus</i> temperatura reduzida de uma amostra nemática calamítica liotrópica compreendida entre duas fases isotrópicas, uma reentrante a baixa temperatura e outra usual em alta temperatura.	138
4.32	Parâmetro de ordem micelar, referente a figura 4.28, reescrito aqui em termos da temperatura reduzida.	139

# Capítulo

# 1

## INTRODUÇÃO

Os estudos dos fluidos complexos, especialmente dos cristais líquidos, sempre instigaram e impressionaram muitos cientistas. As propriedades físicas e químicas peculiares dos cristais líquidos os tornaram objeto de estudo tanto do ponto de vista de pesquisa básica quanto de sua potencialidade tecnológica, por exemplo, na construção de displays, sensores de calor, vibração etc.

Modelos teóricos e resultados experimentais vêm corroborando com a descrição e quantificação deste meio tão complexo e singular ao mesmo tempo. Sua singularidade resulta do fato de incorporarem dois estados da matéria completamente distintos; o sólido cristalino e o líquido isotrópico, em um único, designado de estado líquido cristalino ou cristal líquido. Este meio exhibe características de um líquido devido sua fluidez e de um cristal por conter uma ordem posicional, orientacional ou ambas.

Desde a descoberta dos meios líquidos cristalinos, resultados experimentais e modelos teóricos têm sido correlacionados com intuito de obter uma melhor compreensão no comportamento do meio sob o ponto de vista microscópico (das moléculas nos termotrópicos e das micelas nos liotrópicos) como do macroscópico (comportamento coletivo molecular ou micelar). Uma maneira de se adquirir informações a respeito das propriedades do meio (ex. índice de refração, absorção, etc.) é por intermédio das respostas ópticas provenientes da interação luz (baixa intensidade) – matéria, que por sua vez, vem sendo explorada demasiadamente por diferentes técnicas experimentais. Por outro lado, quando um feixe luz de alta potência proveniente de um laser interage com a matéria, observam-se respostas ópticas não lineares, um exemplo é a mudança no índice de refração do meio que passa a depender da intensidade do feixe incidente. Esta resposta não linear pode estar associada ao efeito

térmico, modificações na polarizabilidade (reorientação molecular, redistribuição eletrônica) e outros efeitos podem também contribuir para este tipo de resposta.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: inicialmente é feita uma introdução geral sobre os cristais líquidos, em especial, a fase nemática, e algumas propriedades físicas pertinentes ao meio nemático uniaxial. Na sequência, é apresentada a fundamentação teórica dos modelos utilizados para a obtenção dos resultados nos regimes lineares e não lineares. As técnicas e arranjos experimentais usados na caracterização das mesofases, nas medidas dos índices de refração (lineares e não lineares) e dos coeficientes de absorção são ilustradas no capítulo 3. No capítulo seguinte, os resultados alcançados são apresentados e interpretados de modo quantitativo e qualitativo. Por último, é apresentado um epílogo contendo os pontos proeminentes e perspectivas deste trabalho.

## 1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

O termo cristal líquido se popularizou na sociedade do século XXI através dos displays de cristais líquidos, os LCDs (*Liquid Crystal Displays*). Apesar desta popularização, muitos ainda desconhecem que o meio líquido cristalino está contido entre dois estados da matéria, o cristal e o líquido. O cristal é caracterizado por conter dois tipos de ordem; ordem translacional ou posicional e ordem orientacional, todas bem definidas. Isso implica que as moléculas não estão somente posicionadas numa forma periódica, mas possuem uma orientação. Por outro lado, em um líquido usual, por exemplo a água, as moléculas estão aleatoriamente posicionadas e orientadas.

Um pré-requisito para formação dos cristais líquidos é que as moléculas devem exibir um alto grau de anisotropia em sua forma, como um disco, cilindro, etc. No estado líquido-cristalino, as moléculas sempre apresentam uma ordem orientacional definida, mas em alguns casos, a ordem translacional pode ou não pode existir.

Duas características, de todos cristais líquidos, são que eles fluem como um líquido e são anisotrópicos como um cristal. Em outras palavras, ele só não exibe dupla refração como o cristal de calcita, mas também flui como a água. Portanto, é este estado líquido anisotrópico intermediário que se designa cristal líquido, cujo o nome vêm do fato de exibir simultaneamente as propriedades ópticas de um cristal e propriedades mecânicas (fluidez) de um líquido.

As mais variadas formas de anisotropia molecular podem manifestar em diversas maneiras,



como na anisotropia dielétrica, óptica etc. A forma da geometria molecular pode fazer o cristal líquido transitar por uma ou mais fases, cada uma sendo caracterizada por um grau de ordem translacional e/ou orientacional, antes de transitar para uma fase puramente isotrópica ou cristalina. Tais características levaram o cristalógrafo Friedel [2], em 1922, a propor uma designação de estados mesomórficos da matéria, e mediante as estruturas particulares de cada mesofase, ele as classificou em três fases: nemática, esmética e colestérica.

É importante mencionar que a história dos cristais líquidos teve um princípio em 1888, através do botânico austríaco Friedrich Reinitzer [3], sendo o primeiro a observar e caracterizar na substância benzoato de colesterila um ponto de transição ou de fusão incomum, isto implica que na região de fusão o meio adquire uma coloração opaca (esbranquiçada) ao invés de um líquido límpido (incolor), figura<sup>1</sup> 1.1; esta opalescência permanece num range de 34 °C, compreendida entre 145 °C e 179 °C.

O range de opalescência entre a fase cristalina e líquida isotrópica foi só posteriormente, em 1889, por Otto Lehmann que analisou o composto que lhe foi concedido por Reinitzer por microscopia óptica de luz polarizada e, verificando que se tratava de um novo estado da matéria, o denominou de cristal líquido ou fase líquido-cristalina [4]. Lehmann, analisando também outras substâncias, acabou constatando que entre uma fase cristalina e isotrópica poderia existir polimorfismo de fase, ou seja, poderia existir uma ou mais fases entre a fase cristalina e isotrópica. Em 1929, H. Zocher [5] denominou as fases líquido-cristalinas intermediárias de mesofases.

Em geral, as substâncias líquido-cristalinas são divididas em duas categorias: termotrópicos e liotrópicos. A classificação é feita de acordo com a formação constituinte do meio, molécula ou micela, e dos parâmetros responsáveis pelas transições de fases.

### 1.1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Os cristais líquidos termotrópicos são formados por moléculas orgânicas anisométricas, também chamadas de moléculas mesogênicas, e podem apresentar diferentes conformações, entre elas as mais comuns são as formas calamítica (forma de bastão) e discótica (forma de disco). Em geral, as moléculas mesogênicas contêm uma parte rígida, predominantemente aromática, com dois anéis aromáticos **A** e **A'** ou mais, conectados por um grupo de ligação **X**, em um dos lados da parte aromática da molécula está ligada a uma

---

<sup>1</sup>Figura disponível em: <[http://bizuando.com/material-apoio/miq/Materiais\\_Modernos.pdf](http://bizuando.com/material-apoio/miq/Materiais_Modernos.pdf)>. Acesso em: 10 de julho de 2014.

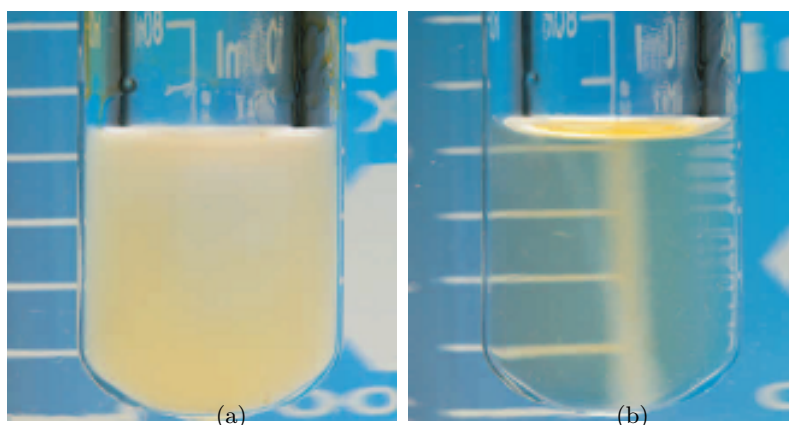


Figura 1.1: Em (a) benzoato de colesterila a temperatura entre 179 °C e seu ponto de fusão, 145 °C. Nesse intervalo de temperatura, a substância está na fase líquida cristalina e apresenta uma tonalidade opaca. (b) Benzoato de colesterila fundido a temperatura acima de 179 °C. Nessa região de temperatura, o meio é líquido cristalino, isto é, encontra-se na fase isotrópica.

cadeia alifática flexível de hidrocarbonetos **R** e do outro lado pode existir um grupo **R'** terminal [6], figura 1.2. Um equilíbrio entre ambas as partes da molécula é necessário para a formação das fases líquidas cristalinas, uma vez que a parte rígida favorece na ordem orientacional e posicional, enquanto a parte flexível não. Caso a molécula fosse completamente rígida, o meio transitaria diretamente da fase isotrópica em alta temperatura para a fase cristalina em baixa temperatura, não exibindo mesofases. Em termotrópicos, é notável que qualquer alteração na estrutura molecular, por exemplo na parte flexível da molécula, é suficiente para modificar os diagramas de fases [7].

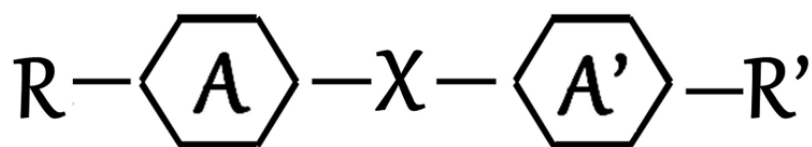


Figura 1.2: Representação da estrutura molecular de um cristal líquido termotrópico. Os anéis de benzeno, **A** e **A'**, mais o grupo de ligação **X** formam o corpo rígido das moléculas, enquanto os grupos **R** e **R'** são moléculas levemente flexíveis.

Os pontos de transições de fases em termotrópicos se dão principalmente por variação de temperatura e, em menor grau, por pressão. Quando as transições de fase ocorrem tanto no ciclo de aquecimento quanto no de resfriamento, as transições são ditas enantiotrópicas. Se ocorrerem apenas no ciclo de resfriamento são monotrópicas. Na sequência é descrito sucintamente as três classificações de mesofases propostas por Friedel.

### 1.1.1.1 NEMÁTICO

Os cristais líquidos nemáticos apresentam uma estrutura mais simples em relação às demais mesofases. Sua estrutura molecular não possui ordem translacional, pois as posições relativas entre os centros de massa moleculares variam no tempo. Contudo, uma ordem orientacional de longo alcance está presente, visto que existe uma forte correlação na orientação de uma molécula arbitrária com suas vizinhanças, isto é, elas tendem a se orientar paralelamente umas as outras, em média, esta correlação se estende a distâncias muito maiores do que as dimensões moleculares.

Uma fase nemática uniaxial pode ser constituída por moléculas que apresentam uma geometria prolata (fase calamítica) ou oblata (fase discótica), figura 1.3(a) e 1.3(b), respectivamente. Na geometria prolata, são os eixos maiores das moléculas que se orientam todos em média ao longo de uma direção espacial. No caso oblato, são os eixos menores que definem a direção desta orientação média. Essa direção preferencial de alinhamento é especificada por um vetor diretor  $\hat{n}$  (ou  $\vec{n}$ ). Devido a simetria da fase nemática, indicar a direção por  $+\hat{n}$  ou  $-\hat{n}$  se torna fisicamente equivalente. Por exemplo, se a molécula possui momento de dipolo permanente, os dipolos possuem igual probabilidade de apontar para um lado ou para o outro, isto é, o sistema não é ferroelétrico [8].

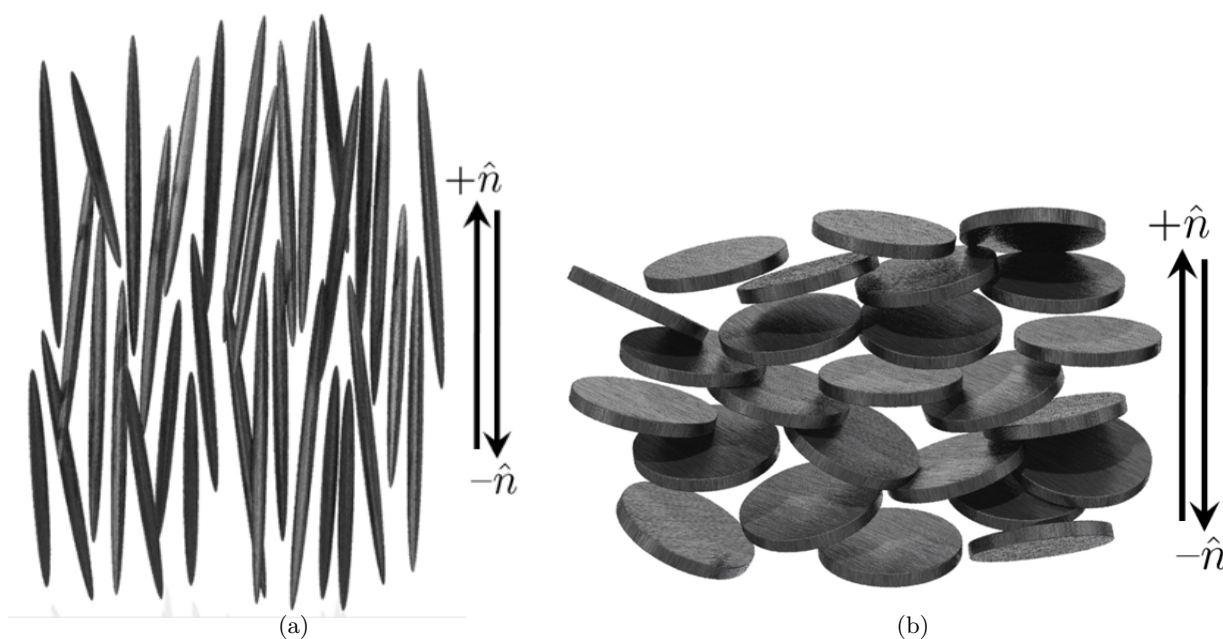


Figura 1.3: Meio nemático termotrópico uniaxial (a) calamítico e (b) discótico podem ser vistos como um sistema alongado ou em forma de disco, com os eixos orientados preferencialmente ao longo de uma direção do espaço comum definido pelo diretor  $\hat{n}$ . A direção  $+\hat{n}$  e  $-\hat{n}$  são fisicamente indistinguíveis.

As texturas nemáticas, do ponto de vista macroscópico, exibem uma anisotropia com propriedade local, onde a direção do diretor varia gradualmente de ponto a ponto no espaço. Essas variações do diretor podem ser suaves ao longo de um domínio, exceto em certos pontos ou linhas do nemático, em que se observa uma variação espacial abrupta do diretor, o que corresponde a uma singularidade do diretor  $\vec{n}(\vec{r})$  na amostra. Estes pontos e linhas definem os defeitos de orientação do nemático conhecidos como disclinações [9].

Quando o nemático está livre de vínculos externos, por exemplo, efeito de parede, o diretor ao longo da amostra seria uniforme e unidirecional, situação que corresponde a um estado de menor energia. Os estados em que o diretor não tem uma orientação espacial uniforme representam distorções ou deformações do nemático. A energia associada às distorções do nemático é descrita pela energia livre de Frank [7], definida em termos das derivadas espaciais do diretor e de três constantes elásticas de deformação: afunilamento (splay), torção (twist) e flexão (bend).

### 1.1.1.2 ESMÉTICO

Nas fases esmélicas, as moléculas se dispõem em camadas sobrepostas umas nas outras, estabelecendo uma estrutura periódica espacial segundo uma direção normal às camadas. Em cada camada, as moléculas apresentam ordem orientacional, mas não uma ordem translacional de longa distância; seus centros de massa distribuem-se aleatoriamente dentro da camada. A periodicidade na estrutura do esmélico faz com que sua densidade também o seja, isto é, a densidade é periódica ao longo da direção normal às camadas e é constante em todas as direções transversais a essa.

A fase esmélica pode ser dividida em subfases, designadas por esmélico A, B, C e assim por diante. Todas têm em comum a estrutura lamelar ou em camadas, mas diferem pela direção preferencial de orientação molecular em relação às camadas. Por exemplo, na fase esmélica A, as moléculas orientam-se na direção perpendicular às camadas, representada pelo vetor diretor  $\hat{n}$ , e seus centros de massa ficam distribuídos aleatoriamente dentro das camadas, figura 1.4(a). No esmélico C, figura 1.4(b), as moléculas se orientam de forma oblíqua ao plano das camadas.

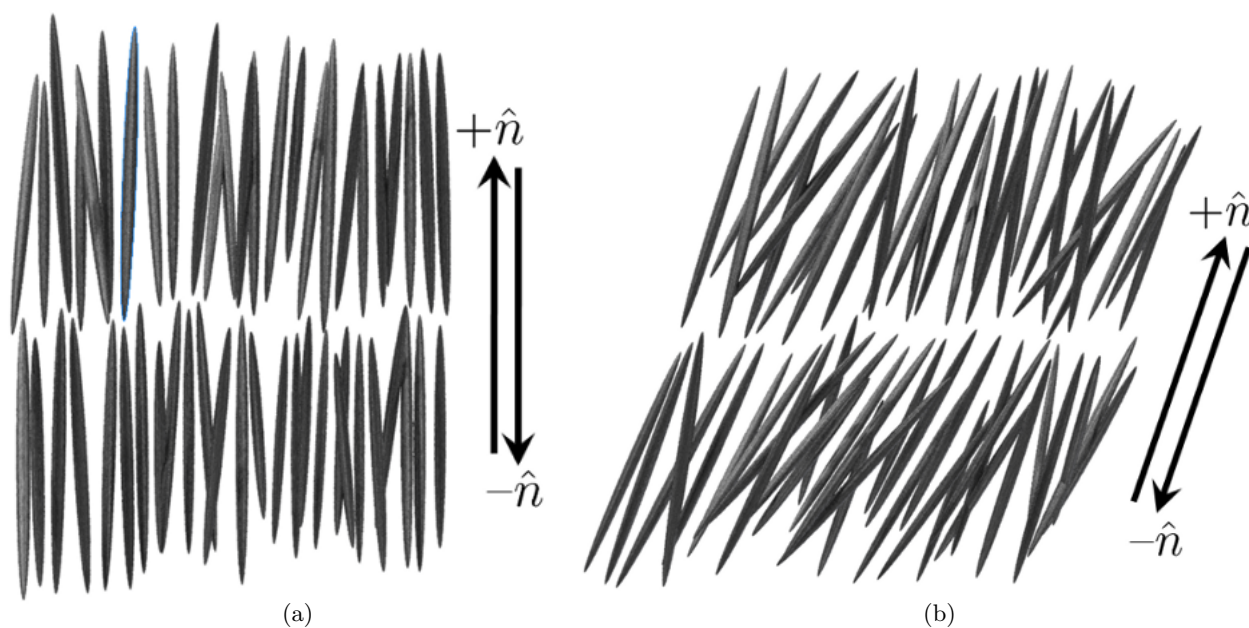


Figura 1.4: Mesofase termotrópica (a) esmética A e (b) esmética C. O vetor unitário  $\vec{n}$  (diretor) indica a direção preferencial das moléculas.

### 1.1.1.3 COLESTÉRICO

A fase colestérica é composta por moléculas alongadas orgânicas, as quais estão distribuídas em camadas paralelas e com espaçamentos equidistantes, em cada uma, as moléculas apresentam uma configuração semelhante a da fase nemática. A quiralidade das moléculas que constituem o meio é responsável em favorecer uma torção natural e uniforme entre camadas nemáticas adjacentes, o eixo do diretor descreve um padrão helicoidal contínuo, conforme ilustra a figura 1.5. Esta torção ocorre em uma direção normal ao diretor e a distância entre as duas camadas moleculares, que estão giradas em  $360^\circ$ , define o tamanho do passo da hélice  $P$ , da ordem do comprimento da onda de luz visível, ou seja, é muito maior que as dimensões moleculares.

A estrutura helicoidal dos colestéricos lhes confere propriedades ópticas nesses materiais ímpares como, por exemplo, o fenômeno de reflexão seletiva, resultando em múltiplas aplicações tecnológicas [10, 11].

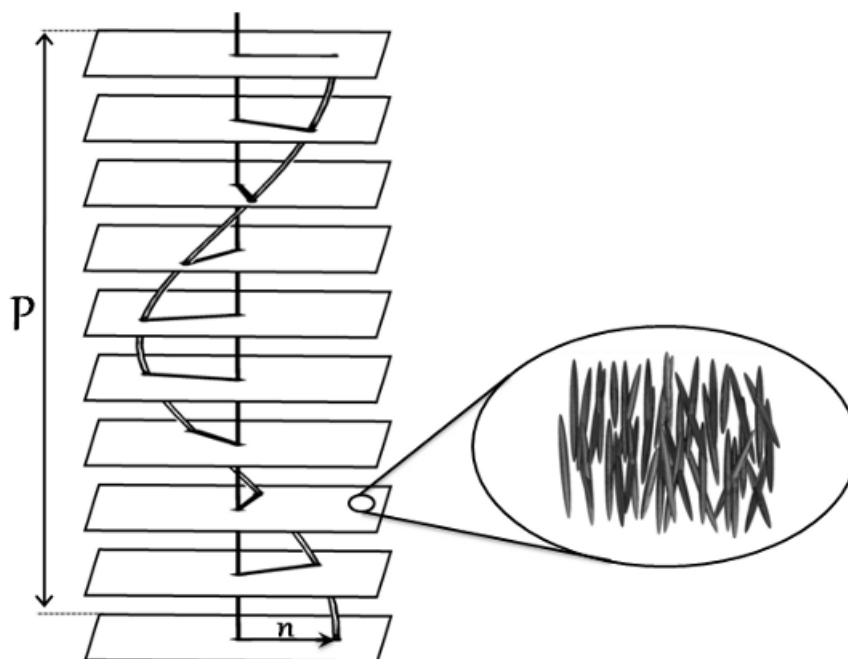


Figura 1.5: Representação da estrutura dos cristais líquidos colestéricos. O passo ( $P$ ) da estrutura periódica é a distância de uma volta da hélice. As moléculas estão dispostas num alinhamento médio planar e orientadas em média ao longo de uma direção definida pelo vetor diretor, que está representado pela linha escura entre a hélice e o eixo central.

### 1.1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Os cristais líquidos liotrópicos, também conhecidos como liomesofases, diferentemente dos termotrópicos, são formados por mistura de um surfactante em um ou mais solventes, sendo um deles a água. Os sistemas liotrópicos são comuns na natureza, eles podem se manifestar na forma de sabões, detergentes, cosméticos, etc.; além disso, as propriedades físico-químicas desse sistema o fazem ter uma interface com as áreas da biologia, medicina, tendo, desta forma, grande importância industrial.

Os surfactantes têm como característica comum serem constituídos por moléculas anfifílicas<sup>2</sup>, estas são compostas por um grupo hidrofílico formado por moléculas polares (cabeça polar) e outra hidrofóbica, formada por uma (ou mais) cadeia carbônica longa (cauda parafínica) não polar. Na figura 1.6 está representada a molécula anfifílica do surfactante laurato de potássio (KL) e, também, a sua representação simbólica.

A parte hidrofílica é altamente solúvel em solventes polares como a água, enquanto a outra, a cauda parafínica, é altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes apolares por

<sup>2</sup>O nome anfifílico apresenta do prefixo Grego anfi, que significa ambos ou duplo, e o radical fílico, que significa ter afinidade por. De maneira geral, o termo anfifílico é aplicado a moléculas que possuem dupla personalidade, isto é, dupla afinidade eletrônica, uma polar e outra apolar.

ser hidrofóbica (ou lipofílica). Em outras palavras, os compostos anfífilos são caracterizados por terem afinidade simultânea por fases aquosas e oleosas.

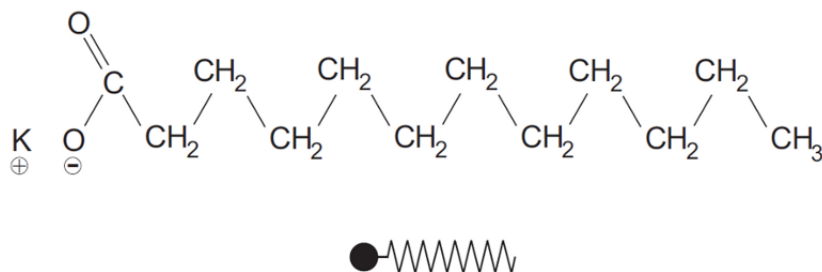


Figura 1.6: Molécula de laurato de potássio (ou dodecanoato de potássio). Abaixo dessa estrutura tem-se a sua representação simbólica. A parte circular em preto representa a cabeça polar e a parte zigue-zague denota a cadeia carbônica.

Na dissolução extrema do surfactante em um solvente, isto é, para baixas concentrações, as moléculas anfífilas estão distribuídas aleatoriamente em toda a solução na forma de monômeros. Entretanto, quando se aumenta a concentração até atingir uma concentração crítica de moléculas anfífilas, conhecida como concentração micelar crítica (CMC), ocorre o autoagrupamento das moléculas dando origem a superestruturas moleculares denominadas de micelas, que constituem as unidades básicas das mesofases liotrópicas. Esta formação espontânea dos aglomerados de moléculas anfífilas é uma característica peculiar aos liotrópicos e podem assumir várias formas e dimensões (Fig.1.7). Nestes sistemas, as propriedades mesomórficas podem ser alteradas por variações na concentração relativa dos constituintes e por variações na temperatura e/ou pressão.

A autoagregação é um fenômeno decorrente da interação das moléculas anfífilas quando dissolvidas em um solvente polar, como a água, elas agregam-se para que a parte hidrofóbica minimize seu contato com o solvente. É a anulação deste contato intermolecular, região hidrofóbica e o solvente, combinados com a interação de atração entre as partes anfífilas e água que favorecem a formação dos agregados.

Do exposto até aqui, nota-se uma diferença importante entre os dois tipos de cristais líquidos: nos liotrópicos têm-se como menor constituinte do meio as micelas e nos termotrópicos, as moléculas.

As unidades constituintes dos liotrópicos são estruturas compostas por um número variável de moléculas e com uma forma geométrica definida (fixa). As micelas podem ser vistas como de natureza estatística, em equilíbrio com os monômeros de moléculas anfífilas da solução e flutuando constantemente em tamanho e forma, em resposta à temperatura. O tempo de vida médio de uma molécula anfífilica em uma micela é da ordem de  $10^{-5} - 10^{-7}$  s.

As mesofases liotrópicas em analogia com os termotrópicos receberam as mesmas denominações: nemático, colestérico, lamelar, hexagonal, etc. Com relação às fases nemáticas uniaxiais, são formadas por micelas com formato cilíndrico ou discótico, separadas pela água e orientadas, em média, com os eixos de simetria micelares paralelamente um com os outros, mas sem ordem posicional. O diretor destas mesofases corresponde à direção média de orientação dos eixos dos cilindros e dos discos. O formato cilíndrico define a fase nemática calamítica ( $N_C$ ) e o outro a fase nemática discótica ( $N_D$ ).

De acordo com o sinal da anisotropia diamagnética ( $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ ), as fases uniaxiais foram classificadas como [12]: tipo I, quando o diretor se orienta paralelamente ao campo magnético ( $\Delta\chi > 0$ ), e do tipo II, quando o diretor se orienta perpendicularmente ao campo magnético ( $\Delta\chi < 0$ ). Hendrikx e colaboradores [13] classificaram a mesofase do tipo I de mesofase liotrópica nemática calamítica e mesofase tipo II de mesofase liotrópica discótica. Estudos recentes [13] de difração de raio-X e espalhamento de nêutrons mostraram que essas micelas são esferóides prolatos com diâmetro  $\sim 36 \text{ \AA}$  e comprimento entre 60 e 66  $\text{\AA}$ , no caso da fase nemática calamítica, e são esferóides oblatos, com espessura  $\sim 23 \text{ \AA}$  e diâmetro  $\sim 64 \text{ \AA}$ , para a fase nemática discótica. É importante mencionar a existência de uma fase liotrópica nemática biaxial ( $N_B$ ) localizada entre as fases nemática calamítica e discótica; a formação da referida fase foi comprovada experimentalmente, pela primeira vez, na década de 80 por Yu e Saupe [14], no sistema laurato de potássio/decanol/água deuterada, usando RMN e microscopia óptica.

As fases lamelares, analogamente as fases esmétricas termotrópicas, são formadas por moléculas anfifílicas dispostas em camadas, contendo água entre as camadas adjacentes, formando uma estrutura similar das membranas biológicas [15].

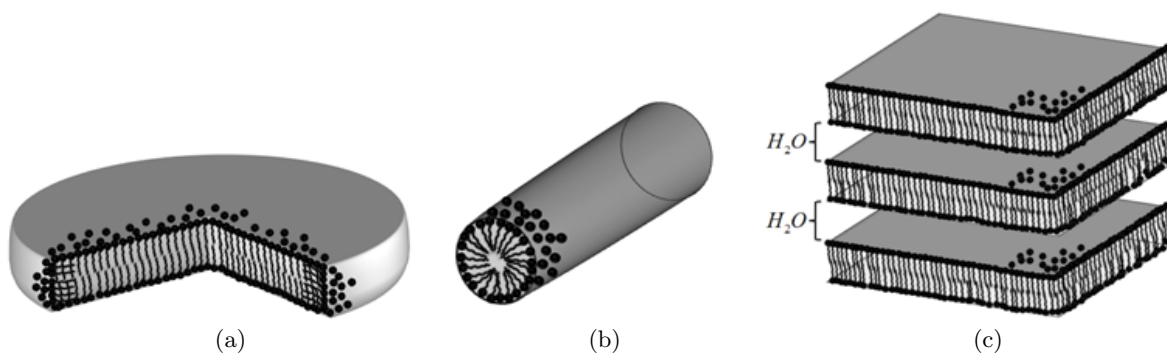


Figura 1.7: Em (a) molécula anfifílica do laurato de potássio ( $KL$ ) e sua representação simbólica; (b), (c) e (d) representam a formação micelar discótica, calamítica e lamelar, respectivamente.



## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar duas sequências de fases liotrópicas:  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$ ,  $N_C \Leftrightarrow I$ ; e uma termotrópica:  $N \Leftrightarrow I$ . O presente estudo consiste primeiramente em caracterizar as mesofases nemáticas uniaxiais e os pontos de transições de fases pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada e através da técnica complementar à microscopia, a análise digital de imagens (texturas). O comportamento dos índices de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ), em função da temperatura, foram também objetos de estudo; bem como, a caracterização do sinal da birrefringência óptica para os referidos meios liotrópicos e termotrópico.

A partir dos resultados experimentais dos índices de refração, pretendemos calcular qualitativamente o comportamento dos coeficientes termo-ópticos ( $dn_e/dT$  e  $dn_o/dT$ ) para as sequências de fases  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$  e  $N \Leftrightarrow I$  através da derivada numérica dos respectivos índices  $n_e$  e  $n_o$ . Além disso, faz parte dos objetivos obter uma descrição quantitativa para os  $dn/dT$  pelo modelo teórico de quatro parâmetros e, por este, pretende-se determinar a temperatura denominada de *crossover* ou de inversão, no qual  $dn/dT$  inverte o sinal de negativo para positivo ou vice-versa.

Cabe ainda ao regime da óptica linear, determinar os coeficientes de absorção ordinário e extraordinário pela técnica de espectrofotometria óptica de luz polarizada para os liotrópicos. Este resultado em conjunto com os dos índices de refração será de importância para calcular os parâmetros de ordem micelares. Com base nesse resultado e no conceito da entropia de cores, será determinada a entropia para a fase nemática calamítica ( $N_C$ ) compreendida entre fases isotrópicas, uma reentrante ( $I_{RE}$ ) a baixa temperatura e outra usual ( $I$ ) a alta temperatura. Este resultado é comparado com a entropia obtida diretamente pelo modelo de Maier-Saupe.

Este trabalho não se restringe somente aos estudos das respostas ópticas lineares dos referidos meios, mas é parte integrante dos objetivos investigar também as respostas ópticas não lineares em uma escala temporal de milissegundos, onde o efeito não linear tem predominância térmica. Neste caso, o índice de refração não linear ( $n_2$ ) é o parâmetro não linear a ser estudado, nas sequências de fases:  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$  e  $N \Leftrightarrow I$ . Os  $n_2$  serão determinados com base nos modelos teóricos propostos por Sheik-Bahae e Carter e, neste trabalho, ambos os modelos serão correlacionados para a fase  $N_C$ , em termos dos índices de refração não linear.

# Capítulo 2

## Fundamentação teórica

Este capítulo apresenta algumas propriedades físicas dos cristais líquidos uniaxiais e conceitos relacionados à óptica linear e não linear de terceira ordem. Este último associado com o efeito do tipo Kerr, isto é, com o índice de refração não linear,  $n_2$ .

No caso da óptica linear, abordar-se o conceito da propagação da luz em meios isotrópicos, absorção linear e, adiante, as propriedades tensoriais dos cristais líquidos uniaxiais. Na sequência, fundamenta-se um dos conceitos mais importante deste trabalho: as formas de determinação dos parâmetros de ordem escalares da fase nemática uniaxial.

No regime da óptica não linear, serão discutidos os conceitos da óptica não linear através da teoria clássica do eletromagnetismo, através das equações de Maxwell, levando em conta a polarização elétrica induzida no meio. Visto isso, parte-se para a descrição da técnica de varredura-z com resolução espacial e temporal, e dos modelos teóricos usados para interpretar os dados experimentais. Por último, é apresentada uma introdução sobre a não linearidade óptica dos cristais líquidos e os fundamentos teóricos que permitem interpretar o comportamento de  $n_2$  em termos da temperatura.

### 2.1 Propagação da luz e sua interação com a matéria

A luz no seu comportamento ondulatório comporta-se como uma onda eletromagnética, de campo elétrico ( $\vec{E}$ ) e magnético ( $\vec{B}$ ) acoplados sofrendo variações temporais e espaciais enquanto se propaga no espaço. A propagação da luz no vácuo ou em meios materiais é explicada pela teoria eletromagnética desenvolvida por Maxwell. A interação entre o campo elétrico e magnético com a matéria pode ser separado em duas etapas: a primeira é governada pelas

relações constitutivas do meio [16]:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_o \vec{E} + \vec{P} \quad (2.1a)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_o \vec{H} + \vec{M} \quad (2.1b)$$

e a segunda pelas quatro leis fundamentais enunciadas por Maxwell em 1873, conhecidas como as Equações de Maxwell, que no sistema internacional de unidades são escritas como:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_o \quad (\text{Lei de Gauss}) \quad (2.2a)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Lei de Gauss para o magnetismo}) \quad (2.2b)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (\text{Lei de Faraday}) \quad (2.2c)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Ampère-Maxwell}) \quad (2.2d)$$

Nas equações de Maxwell e constitutivas,  $\vec{P}$  é a polarização induzida,  $\vec{E}$  o campo elétrico,  $\vec{H}$  o campo magnético,  $\vec{B}$  a densidade de fluxo magnético,  $\vec{D}$  o vetor deslocamento elétrico,  $\vec{M}$  o momento de indução magnética (magnetização),  $\vec{J}$  o vetor densidade de corrente livre,  $\rho_o$  a densidade de carga livre,  $\varepsilon$  e  $\varepsilon_o$  são a permissividade elétrica do meio e a permissividade elétrica do vácuo e  $\mu$  e  $\mu_o$  são as permeabilidades magnéticas do meio e do vácuo respectivamente.

Para muitos meios dielétricos, como nos cristais líquidos, o meio pode ser assumido sem densidade de carga e de corrente livres  $\rho_o = 0$  e  $\vec{J} = 0$ , e não magnético  $\vec{M} = 0$ . Neste caso, é possível escrever a partir das relações de Maxwell e constitutivas uma equação de onda que descreva a propagação da luz em um meio dielétrico, isotrópico e sem dispersão. Para este fim, aplica-se o rotacional na eq.(2.2d) e usando as equações (2.2c), (2.1a) e (2.1b), pode-se eliminar  $\vec{B}$  e  $\vec{D}$  em favor de  $\vec{E}$  e  $\vec{P}$  para se obter

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_o \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}, \quad (2.3)$$

onde  $c$  ( $= 2,99792 \times 10^8$  m/s) é a velocidade da luz no vácuo e a relação  $\varepsilon_o \mu_o = 1/c^2$  foi utilizada.

O lado esquerdo da equação (2.3) corresponde à equação de onda para a propagação da luz no vácuo, enquanto o termo a direita da igualdade é o termo de fonte, que leva em conta a interação do campo eletromagnético com o meio, cujo o efeito resultante é uma polarização  $\vec{P}$  induzida. Esse termo de fonte é fundamental para explicar os fenômenos de refração e absorção.

Em geral, no caso da óptica linear a polarização  $\vec{P}$  depende linearmente do campo elétrico,

$$\vec{P} = \varepsilon_o \chi \vec{E} \quad (2.4)$$

onde  $\chi$  é um escalar denominado de susceptibilidade elétrica linear do material. A partir da eq.(2.1a) é possível reescrever a polarização como  $\vec{P} = \varepsilon_o (K_e - 1) \vec{E}$ , onde  $K_e = \varepsilon/\varepsilon_o$  é a constante dielétrica do meio (ou permissividade elétrica relativa), que ao ser igualada com a equação (2.4), obtem-se

$$K_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = 1 + \chi. \quad (2.5)$$

Esta equação mostra que a constante dielétrica para um meio linear está relacionada à susceptibilidade linear  $\chi$  e, por sua vez,  $K_e$  está também diretamente relacionada com o índice de refração  $n$  de um meio dielétrico. Em geral, o índice de refração  $n$  é definido como a razão entre as velocidades de fase da onda eletromagnética no vácuo ( $c = 1/\sqrt{\varepsilon_o \mu_o}$ ) e em um meio qualquer ( $v = 1/\sqrt{\varepsilon \mu}$ ) por [17]:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_o \mu_o}} = \sqrt{K_e K_M}, \quad (2.6)$$

onde  $K_M = \mu/\mu_o$  é a permeabilidade magnética relativa. Para frequências ópticas, a resposta de um meio material isotrópico, linear e não magnético ( $K_M \approx 1$ ) é representada, de forma equivalente, por seu índice de refração em um determinado comprimento de onda (ou frequência), da seguinte forma [17]:

$$n = \sqrt{K_e} = \sqrt{1 + \chi}. \quad (2.7)$$

### 2.1.1 Propagação da luz em meio dispersivo e absorvedor

O campo elétrico,  $\vec{E}$ , da luz incidente no material, induz vários momentos de dipolo sobre as partículas (moléculas, elétrons, etc.) constituintes do meio. Desta forma, a polarização do meio para  $N$  elétrons por unidade de volume será dada por

$$P = -Nex \quad (2.8)$$

Se o campo elétrico é polarizado ao longo de um plano, então a força correspondente sobre as partículas se fará neste plano acompanhando a direção do campo elétrico. Como os elétrons estão ligados fortemente aos núcleos atômicos, utilizaremos o modelo do oscilador harmônico

amortecido e forçado, proposto por Lorentz para explicar a dispersão cromática, para investigar a origem do índice de refração e a absorção linear em um meio dielétrico isotrópico. Cabe chamar atenção que os resultados obtidos aqui também podem ser estendidos para meios anisotrópicos. Este modelo trata os elétrons como pequenos osciladores como se fossem um sistema massa-mola, onde os elétrons fazem o papel da massa e estão sujeitos a uma força de restauro do equilíbrio de constante elástica  $k_{el}$ . Portanto, quando se aplica um campo eletromagnético sobre um material, os elétrons ficam sujeitos a uma força elétrica (força de excitação) e a uma força resistiva associada a algum tipo de amortecimento, a qual responsável pela absorção e dissipação da energia. A este modelo podemos associar a equação de um oscilador harmônico amortecido e forçado da seguinte maneira:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + mb \frac{dx}{dt} + k_{el}x = -eE \quad (2.9)$$

onde  $b$  é a constante de amortecimento e a constante elástica  $k_{el}$  é definida como  $k_{el} = m\omega_o^2$ , sendo  $m$  a massa do elétron e  $\omega_o$  a frequência de ressonância ou natural do sistema, e  $E$  é a componente do campo elétrico na direção de polarização da luz.

A solução desta equação diferencial é conhecida e tem a forma:  $x(t) = x_o e^{-i\omega t}$  para a posição do elétron em relação a sua posição de equilíbrio e  $E(t) = E_o e^{-i\omega t}$  para o campo elétrico; na qual  $\omega$  é a frequência da campo aplicado,  $E_o$  e  $x_o$  são as amplitudes do campo elétrico e do deslocamento do elétron respectivamente. Substituindo  $x(t)$  e  $E(t)$  na equação (2.9) obtem-se o deslocamento  $x(t)$ , que por sua vez pode ser substituído na eq.(2.8) para obter a expressão:

$$P = \frac{Ne^2}{m} \left[ \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \right] E, \quad (2.10)$$

onde o termo  $\gamma$  é definido como sendo igual a  $b/m$ .

Por outro lado sabemos que a polarização é dada também por  $P = \epsilon_o \chi E$ , que a partir da comparação desta equação com a eq.(2.10) se obtém uma expressão para a susceptibilidade elétrica linear, dada por:

$$\chi = \frac{Ne^2}{\epsilon_o m} \left[ \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \right]. \quad (2.11)$$

Se considerarmos  $\chi \ll 1$ , a equação (2.7) poderá ser expandida e, assim, o índice de refração que será um complexo, terá uma parte real responsável pela refração e a parte imaginária pela absorção. Assim, as partes real e imaginária desse índice de refração complexo ( $\tilde{n}$ ) podem ser

escritas como

$$\tilde{n} = n + i\kappa, \quad (2.12)$$

onde a parte real fica dada por

$$n = \text{Re}[\tilde{n}] = 1 + \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m} \left[ \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right], \quad (2.13)$$

enquanto a parte imaginária,  $\kappa$ , desse número complexo é o coeficiente de extinção (ou índice de extinção), ligado à absorção, fica

$$\kappa = \text{Im}[\tilde{n}] = \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m} \left[ \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2} \right]. \quad (2.14)$$

Essa dependência do índice de refração com a frequência da onda ou em termos do comprimento de onda é que se chama relação de dispersão. Nas discussões acima foram considerados o caso mais simplificado onde todos os elétrons estavam idênticamente ligados e possuíam a mesma frequência de ressonância, contudo, de um modo geral, as substâncias possuem várias frequências de ressonâncias e diferentes termos de amortecimentos  $b_j$ . Neste caso, a equação para  $\tilde{n}^2$  fica dada por:

$$\tilde{n}^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}, \quad (2.15)$$

onde  $f_j$  representa a fração desses elétrons osciladores que tenha uma frequência natural  $\omega_{0j}$  e uma constante de amortecimento  $\gamma_j = b_j/m$ .

A equação (2.15) é aplicável em meios poucos densos, como os gases. Para gases em alta pressão, líquidos e dielétricos, os átomos/moléculas constituintes do meio estão agora sujeitos à influência dos seus vizinhos. Assim, cada átomo/molécula “vê” além do campo aplicado  $E(t)$ , um outro campo  $P(t)/3\varepsilon_0$ . Desta forma, Lorentz-Lorenz demonstrou-se que

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \alpha, \quad (2.16)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de polarizabilidade médio, definido como  $\alpha = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}$ . Este mesmo resultado foi também obtido por Clausius-Mossoti para um campo elétrico estático.

A equação (2.26) de Lorentz-Lorenz pode ser generalizada para um meio constituído de

múltiplas moléculas/átomos, cada um com  $f_j$  osciladores. Neste caso,

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} = \frac{Ne^2}{3\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.17)$$

## 2.2 Equação de Clausius-Mossotti

Um meio dielétrico é considerado ideal quando não existem cargas elétricas livres, as quais poderiam se movimentar continuamente em presença do campo elétrico  $\vec{E}$ . Sob ausência de qualquer campo, as ligações das cargas elétricas positivas e negativas distribuem-se de forma aleatória num elemento de volume de tal forma que o momento de dipolo elétrico ( $\vec{p}$ ) resultante é nulo. Contudo, se um campo  $\vec{E}$  é aplicado no material, este causará uma mudança na distribuição de cargas (deformação da nuvem eletrônica da molécula) e momentos de dipolos serão induzidos na mesma direção e sentido do campo elétrico, agora se o meio é constituído de dipolos intrínsecos, estes apenas tendem a se orientar na direção de  $\vec{E}$ ; conseqüentemente, surge no meio uma polarização macroscópica  $\vec{P}$  (soma dos momentos de dipolo por unidade de volume):

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{p}_i}{V}. \quad (2.18)$$

Em primeira instância, para um meio isotrópico e apolar, a polarização macroscópica é diretamente proporcional ao campo externo  $\vec{E}$ ,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (2.19)$$

onde  $\chi$  é o tensor susceptibilidade elétrica de ordem zero, um escalar. Em nível molecular, microscópico, o momento de dipolo induzido sobre a  $i$ -ésima molécula é proporcional ao campo elétrico local,

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E}_{local}, \quad (2.20)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade molecular (geralmente,  $\alpha$  é um tensor) e  $\vec{E}_{local}$  o campo elétrico microscópico local que atua em cada molécula.

Para determinar o campo local  $\vec{E}_{local}$ , que é o campo atuando sobre cada molécula e é responsável por sua polarização, quando um material dielétrico está submetido a um campo elétrico macroscópico  $\vec{E}$ , definimos, neste caso, uma cavidade esférica (superfície esférica) fictícia que envolve uma molécula específica e assumimos que o campo da molécula no ponto em questão

deve ser excluído. Desta maneira,  $\vec{E}_{local}$  no centro da cavidade é produzido pela soma de três contribuições: uma fonte de campo elétrico externo ( $\vec{E}$ ); pelo campo elétrico formado pelo restante das moléculas do sistema  $\vec{P}/3\varepsilon_o$ , que são responsáveis em produzir uma densidade superficial de carga de polarização ( $\sigma = \vec{P} \cdot \hat{n}$ ) na superfície da cavidade esférica; por último, pelo campo produzido por todas moléculas dentro da esfera, exceto a molécula em consideração. Porém, a alta simetria, para todos líquidos isotrópicos (e todos os cristais cúbicos), a última contribuição é nula se os dipolos moleculares tiverem posições aleatórias dentro da esfera. Neste caso, uma molécula colocada no centro da cavidade estará sujeita a um campo local da seguinte forma [18]:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_o}. \quad (2.21)$$

Com o campo local, é possível relacionar a polarização  $\vec{P}$  com o campo elétrico macroscópico usando as equações (2.18), (2.20) e (2.21):

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{local} = N\alpha\left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_o}\right), \quad (2.22)$$

onde  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume. Resolvendo para  $\vec{P}$ , tem-se

$$\vec{P} = \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3\varepsilon_o}}\vec{E}. \quad (2.23)$$

Substituindo a eq.(2.23) na equação constitutiva (2.1a), pode-se mostrar que

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_o + \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3\varepsilon_o}} \quad \text{ou} \\ \frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon + 2\varepsilon_o} &= \frac{N\alpha}{3\varepsilon_o}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

A equação acima pode ainda ser reescrita em termos da constante dielétrica  $K_e$  do material, que é uma grandeza que pode ser medida experimentalmente, em razão desta ser uma resposta do meio para um campo elétrico  $\vec{E}$ . Assim, deriva-se a equação de Clausius-Mossotti [18]:

$$\frac{K_e - 1}{K_e + 2} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_o} = \frac{\rho N_A}{3\varepsilon_o M}\alpha, \quad (2.25)$$

onde  $\rho$  é a densidade,  $M$  massa molar e  $N_A$  número de Avogadro. Esta equação pode ser aplicada quando as moléculas forem apolares ou quando a frequência do campo aplicada for muito elevada;



além disso, ela define a forma de interação do material com o campo elétrico aplicado e relaciona o valor da constante dielétrica macroscópica  $K_e$  com o parâmetro microscópico do meio  $\alpha$ . Para frequências ópticas, a constante dielétrica está diretamente relacionada com o índice de refração  $n$  do meio, por  $n^2 = K_e$ . Neste último caso, obtêm-se pela substituição direta de  $K_e$  por  $n^2$  na eq.(2.25) a equação de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho N_A}{3 \varepsilon_o M} \alpha, \quad (2.26)$$

no qual  $n$  e  $\alpha$  são valores isotrópicos do índice de refração e polarizabilidade molecular média, respectivamente.

A polarizabilidade molecular  $\alpha$  geralmente inclui três contribuições: eletrônica  $\alpha_{el}$ , iônica  $\alpha_i$  e orientacional  $\alpha_{or}$ . A primeira e a segunda são independentes da temperatura e dependentes da frequência; a contribuição eletrônica aparece em um tempo comparável com o período de oscilações de frequências ópticas de  $10^{-14} - 10^{-15}$  s e, a iônica, para um tempo comparável com o período de oscilação natural dos íons em torno de suas posições de equilíbrio, que é de  $10^{-12} - 10^{-13}$  s. Por outro lado, a terceira contribuição, oriunda de moléculas que possuem dipolos permanentes, aparece devido à tendência dos dipolos se orientarem paralelamente à direção do campo elétrico aplicado; sua contribuição ocorre quase que exclusivamente em baixas frequências (abaixo de  $10^{10}$  Hz). Além disso, a polarização orientacional depende explicitamente da temperatura, que pode ser demonstrada de forma análoga ao caso do paramagnetismo pela equação de Langevin [18]:

$$\vec{P} = \frac{Np^2}{3k_B T} \vec{E}, \quad (2.27)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Deste resultado, obtêm-se a fórmula de Curie-Langevin para a polarizabilidade molecular orientacional:

$$\alpha_{or} = \frac{p^2}{3k_B T}. \quad (2.28)$$

A polarização molecular total pode ser escrita como  $\alpha = \alpha_{el} + p^2/3k_B T$ . Em baixas frequências, quando existe uma significativa contribuição da polarização orientacional, a equação de Clausius-Mossotti fica determinada por:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi\rho N_A}{M} \left( \alpha_{el} + \frac{p^2}{3k_B T} \right). \quad (2.29)$$

## 2.3 Teoria básica de absorção

A radiação eletromagnética, comumente chamada de luz, consiste de energia propagada na forma de onda com comprimento de onda  $\lambda$  ou frequência  $\nu$  característica. Além disso, a luz também se comporta como um feixe de partículas denominadas de fótons (ou quanta). Cada fóton contém um “pacote” discreto de energia, cujas energias são inversamente proporcionais ao comprimento de onda dada por  $E = hc/\lambda = h\nu$ , sendo  $h$  a constante de Planck e  $c$  a velocidade da luz.

Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria (molécula, átomos, etc.), alguns processos podem desencadear, por exemplo, reflexão, espalhamento, absorção, fluorescência/fosforescência (absorção e reemissão) e reação química (por exemplo, quebra de ligações químicas). A probabilidade de ocorrência de cada processo vai depender das propriedades particular das moléculas e/ou da região do espectro eletromagnético a qual a radiação pertence.

O espectro eletromagnético é dividido em regiões como mostrado na figura<sup>1</sup> 2.1. No caso da região do visível (VIS), esta abrange uma pequena parte do espectro eletromagnético, que se encontra no intervalo de comprimentos de onda de 380 nm a 750 nm. Abaixo de 380 nm encontra-se a radiação ultravioleta (UV) e acima de 750 nm a radiação infravermelho (IR).

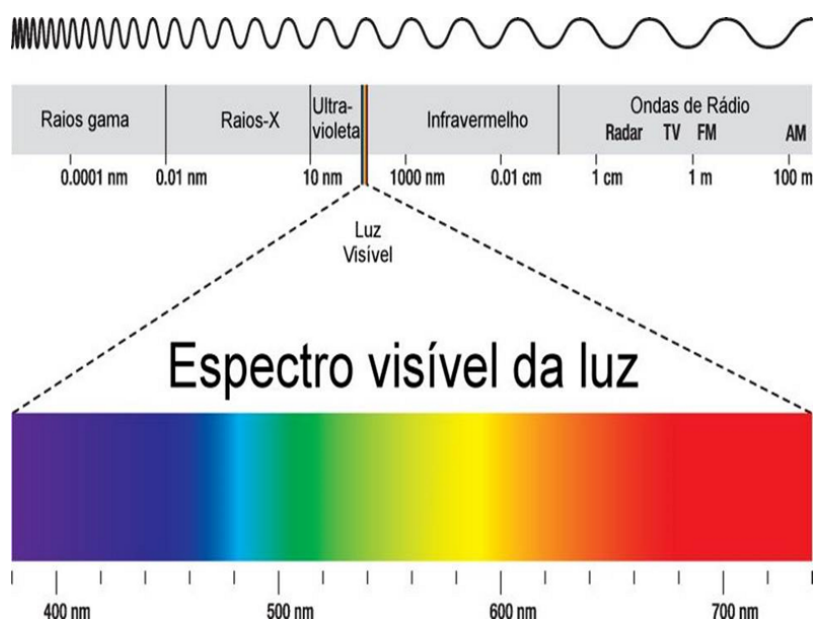


Figura 2.1: Espectro da radiação eletromagnética.

Se a radiação eletromagnética é absorvida pela matéria, parte de sua energia é transferida

<sup>1</sup>Disponível em: <<http://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/>>. Acesso em 20 de julho de 2014.

para as moléculas e elas sofrem uma transição de um nível energético mais baixo (estado fundamental) para um nível energético de maior energia (estado excitado). Uma molécula ou parte de uma molécula responsável pela absorção ou transições eletrônicas na região do visível ou ultravioleta é denominada de cromóforos [19]. A transferência de energia entre a radiação e as moléculas não é de natureza contínua, mas quantizada; isto quer dizer que a energia de um fóton,  $h\nu$ , será absorvida pelo meio somente se a diferença entre os níveis de energia envolvidos que elevam o seu estado energético de um nível de energia ( $E_i$ ) antes da absorção para outro nível de energia ( $E_f$ ) alcançado após a absorção, satisfazer a condição de frequência de Bohr,  $\Delta E = E_f - E_i = h\nu$  [20, 21].

Os níveis de energia total de uma molécula estão relacionados a sua capacidade de movimento, esta pode ser decomposta numa soma de energia em ordem decrescente: eletrônica (gerada pela configuração de elétrons na molécula), vibracional (devido ao movimento relativo de átomos ou grupos de átomos constituintes da molécula, por exemplo, o estiramento e dobra de várias ligações covalentes) e rotacional (rotação da molécula em torno de um eixo). Transições eletrônicas são características da região UV-VIS, enquanto a vibracional e rotacional ocorrem na região IR do espectro.

A espectroscopia por absorção óptica na região UV-VIS dá-se quando ocorrem transições entre níveis eletrônicos de uma molécula/átomo pela absorção do fóton incidente. Os espectros de absorção moleculares para uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta ou espectros de riscas como nos gases monoatômicos. Contudo, esta previsão não se confirma, tal resulta do fato das moléculas possuírem além da energia eletrônica, a energia vibracional e a rotacional, enquanto os átomos apenas possuem energia eletrônica.

Para moléculas, cada estado eletrônico se sobrepõe em um grande número de subníveis de estados vibracionais e rotacionais. Desta forma, quando um fóton é absorvido por um elétron, a molécula sofre uma transição de um dos diferentes níveis vibracionais/rotacionais disponíveis do estado fundamental para um dos diferentes níveis vibracionais/rotacionais do estado eletrônico de maior energia. Como muitas transições com diferentes energias podem ocorrer, um espectro de UV-VIS tem o aspecto de uma banda, com um pico de absorção alargado. Esse alargamento da banda é ainda mais acentuado em soluções devido as interações soluto-solvente [22, 23], e o comprimento de onda onde se tem a máxima absorção é chamado de  $\lambda_{max}$ .

### 2.3.1 Princípios da espectroscopia de absorção

De forma geral, a espectrofotometria é um processo de medida analítica que, basicamente, emprega as propriedades de moléculas, átomos e etc., de absorverem ou emitirem energia eletromagnética em uma das regiões do espectro. A análise espectrofotométrica quantitativa é fundamentada na Lei de Bouguer-Lambert-Beer, que é a base para medidas de absorção de radiações eletromagnéticas por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões UV, VIS e IR do espectro eletromagnético.

O espectro de absorção indica como a luz é absorvida com o comprimento de onda. Entretanto, a probabilidade de absorção para um determinado comprimento de onda é caracterizado pelo coeficiente de absorção molar (absortividade molar ou coeficiente de extinção molar) para aquele comprimento de onda. O processo de absorção é mais facilmente entendido pelo modo de como ele é medido. Se um feixe de luz monocromático de intensidade  $I_o$  passa através de uma amostra de espessura  $d$  e concentração molar  $c$  e esta é parcialmente absorvida, então pela Lei de Bouguer-Lambert-Beer, a intensidade  $I$  da radiação emergente da amostra é dada por:

$$I = I_o 10^{-\epsilon_\lambda c d} \quad \text{ou} \quad \log \left( \frac{I_o}{I} \right) = \epsilon_\lambda d c, \quad (2.30)$$

onde  $\epsilon_\lambda$  é o coeficiente de absorção molar, dependente do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luz e da magnitude do momento de dipolo eletrônico. Os dados de absorção podem ser colocados em porcentagem (%) de transmitância ( $T = I/I_o \times 100$ ), ou mais comumente, como absorbância:

$$A_\lambda = \log \frac{I_o}{I} = \epsilon_\lambda c d, \quad (2.31)$$

onde  $A_\lambda$  é a absorbância (uma quantidade adimensional, chamada também de densidade óptica) da amostra para um particular comprimento de onda  $\lambda$ .

É importante observar que o coeficiente de absorção é uma característica da espécie absorvente em um solvente e para um comprimento de onda específico. O coeficiente de absorção é uma propriedade da substância, enquanto a absorbância é uma propriedade de uma determinada amostra e variará, portanto, com a concentração e espessura do recipiente.

### 2.3.1.1 Absorbância

Conforme já discutido, quando uma onda se propaga em um meio dielétrico, momentos dipolares serão induzidos pela separação das cargas e, conseqüentemente, surgirá uma polarização  $\vec{P}$  no material. Podemos supor que os elétrons deste oscilam com a mesma frequência da onda e a equação que rege o movimento dos elétrons é a equação (2.9). Deste modo a resposta linear induzida do meio é

$$\vec{P} = \frac{Ne^2}{m(\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \vec{E}. \quad (2.32)$$

A equação acima pode ser substituída na equação de onda (2.3), e se considerarmos uma onda plana eletromagnética propagando-se na direção  $z$ , com número de onda  $\tilde{K}$ , dada por  $\vec{E} = \vec{E}_o e^{(i\tilde{K}z - \omega t)}$  como solução para equação de onda, obtemos:

$$\tilde{K}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left[ 1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_o(\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \right]. \quad (2.33)$$

A presença do termo imaginário no denominador implica que o número de onda  $\tilde{K}$  é um número complexo, assim como ocorreu para o índice de refração, ou seja,

$$\tilde{K} = k + i\mathcal{K}. \quad (2.34)$$

Deste modo o campo elétrico como solução pode ser escrito como

$$\vec{E} = \vec{E}_o e^{-\mathcal{K}z} e^{i(kz - \omega t)}. \quad (2.35)$$

O fator  $e^{-\mathcal{K}z}$  indica que a amplitude da onda decresce exponencialmente com a distância, isto significa que a energia absorvida pelo meio em um dado ponto é proporcional a  $|\vec{E}|^2$ . Logo a expressão para a intensidade é da forma:

$$I = I_o e^{-2\mathcal{K}z}. \quad (2.36)$$

Pela lei de Beer para a intensidade  $I$  transmitida através de um meio absorvedor de espessura  $z$ , tem-se  $I = I_o e^{-\alpha z}$ . Desta forma, a comparando com a equação (2.36), obtem-se uma relação entre o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e  $\mathcal{K}$ :

$$\alpha = 2\mathcal{K}. \quad (2.37)$$

O fato do índice de refração ou o número de onda serem grandezas complexas para um meio absorvedor, resulta do fato da susceptibilidade elétrica  $\chi$  ser uma entidade complexa, que pode ser expressa como tendo uma parte real e outra imaginária:  $\chi = \chi_{Re} + i\chi_{Im}$ . Então, da definição do índice de refração  $\tilde{n}^2 = 1 + \chi$ , vem:

$$\begin{aligned}\tilde{n}^2 = 1 + \chi_{Re} + i\chi_{Im} &\Rightarrow \tilde{n} = \sqrt{n_0^2 + i\chi_{Im}} \\ \tilde{n} &\approx n + i\kappa,\end{aligned}\tag{2.38}$$

onde  $n$  é o índice de refração linear e  $\kappa = \chi_{Im}/2n$  é o índice de extinção. Como o número de onda pode ser escrito em termos do índice de refração por meio da equação  $\tilde{K} = \frac{\omega}{c}\tilde{n}$ , assim temos:

$$\tilde{K} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c}.\tag{2.39}$$

Comparando as partes imaginárias da eq.(2.34) e eq.(2.39) é possível reescrever o coeficiente de absorção  $\alpha$ , eq.(2.37), como

$$\alpha = 2\mathcal{K} = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi}{\lambda}\kappa.\tag{2.40}$$

Na seção anterior, foi definida a absorbância (ou densidade óptica) de uma amostra de espessura  $z$  por meio da equação (2.41), como sendo igual a  $A = \log_{10}(I_0/I)$ , aqui foi omitido o sub índice  $\lambda$ . Se substituirmos equação (2.36) em  $A$ , obtêm-se

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = -\log_{10} e^{-\alpha z} = \frac{\alpha z}{\ln 10}.\tag{2.41}$$

Pela eq.(2.41) constata-se que a absorbância é proporcional ao coeficiente de absorção, mas como  $\kappa$  é igual a  $\chi_{Im}/2n$ , então

$$\chi_{Im} \propto nA.\tag{2.42}$$

Esta equação será posteriormente útil para se definir o parâmetro de ordem escalar para as fases nemáticas,  $N$  e  $N_C$ , estudadas no âmbito deste trabalho.

### 2.3.2 Momento de dipolo de transição

O campo elétrico oscilante proveniente da radiação eletromagnética pode interagir com a molécula e causar uma mudança na distribuição espacial dos elétrons (nuvem eletrônica), o que leva o surgimento de um dipolo elétrico oscilante induzido pela separação das cargas positivas e negativas. Isto acontece pelo acoplamento do campo elétrico da luz com os elétrons da molécula. Esta mudança na distribuição espacial dos elétrons requer energia e, de fato, esta energia é obtida pela absorção de um quantum de energia.

A direção e a magnitude do dipolo elétrico induzido dependerá de forças resistivas e de restituição estabelecidos nos elétrons pelas demais moléculas. As forças de restituição dependem somente dos outros elétrons e do núcleo atômico pertinente a molécula. Entretanto, os dipolos elétricos que podem ser induzidos em uma molécula particular são característicos da molécula, este fato explica porque cada espécie molecular tem o seu próprio e único espectro de absorção [24].

Se um dipolo elétrico é induzido na mesma direção do campo elétrico da radiação incidente, uma transição eletrônica pode ocorrer e, conseqüentemente, ocorrerá o fenômeno de absorção. É o rearranjo na redistribuição de cargas da molécula devido a oscilação transiente forçada da nuvem eletrônica que a induz a diferentes estados eletrônicos. A molécula se torna excitada, sofrendo uma transição eletrônica de um estado inicial  $i$  para um estado final  $f$ . Na mecânica quântica, o momento de dipolo de transição é introduzido para caracterizar a probabilidade de transição entre os respectivos estados  $i$  e  $f$ . O momento de transição representa o dipolo transiente resultante da migração de cargas elétricas durante uma transição eletrônica, portanto, estritamente falando, não é um momento de dipolo definido no eletromagnetismo clássico.

A habilidade de a molécula estar excitada é aproximadamente descrita pelo momento de dipolo de transição,  $\vec{\mu}_{fi}$ , o qual é definido como [21, 25]:

$$\vec{\mu}_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau, \quad (2.43)$$

onde  $\psi_i$  e  $\psi_f^*$  são as funções de onda do estado inicial e final da molécula, respectivamente,  $\hat{\mu}$  é o operador momento de dipolo eletrônico e a integração é feita sobre todas as coordenadas dos elétrons.

A probabilidade de a luz incidente ser absorvida dependerá da energia do fóton incidente e da orientação relativa do campo eletromagnético com respeito às possíveis oscilações que podem ser

induzidas nos elétrons da molécula. Desta forma, a probabilidade da luz incidente ser absorvida é então proporcional a magnitude ao quadrado da projeção do momento de dipolo de transição  $\vec{\mu}_{fi}$  na direção de polarização do campo elétrico da luz:

$$A \propto (\vec{\mu}_{fi} \cdot \hat{p})^2 = |\vec{\mu}_{fi}|^2 \cos^2 \theta, \quad (2.44)$$

onde  $\hat{p}$  é um vetor unitário paralelo a direção de polarização da luz e  $\theta$  é o ângulo entre o vetor campo elétrico e momento de dipolo. Este fenômeno da dependência da absorção com a direção de polarização da luz é conhecido por dicroísmo, e a razão entre dois estados de absorção, paralela e perpendicular, em relação ao eixo óptico do sistema, é definida a razão dicróica  $R = A_{\parallel}/A_{\perp}$ .

## 2.4 Propagação da luz em meios anisotrópicos

Um meio anisotrópico é caracterizado por ter uma assimetria espacial, desta forma a resposta do meio ao campo eletromagnético é diferente de um meio isotrópico. A aplicação de um campo elétrico em um meio isotrópico induz uma polarização na mesma direção do campo. A relação entre o campo elétrico e a polarização é dada por uma grandeza escalar, a susceptibilidade elétrica  $\chi$ , isto implica que qualquer componente do campo elétrico, em qualquer direção, sente a mesma susceptibilidade. Porém, quando um meio é anisotrópico, como nos cristais líquidos ou na maioria dos meios cristalinos, a polarização induzida está geralmente em uma direção diferente da do campo incidente, sendo sua direção e magnitude dependentes da direção desse campo. Nestes casos, a susceptibilidade elétrica é um tensor de segunda ordem que leva as modificações do campo, a depender da simetria do meio, da polarização e direção da onda eletromagnética incidente.

Para o meio anisotrópico,  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  estão relacionados através do tensor de susceptibilidade  $\overleftrightarrow{\chi}$ , da seguinte forma:

$$\vec{P} = \varepsilon_o \overleftrightarrow{\chi} \vec{E}, \quad (2.45)$$

ou na sua forma matricial:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \varepsilon_o \cdot \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (2.46)$$



Na forma de componentes, a equação (2.46) pode ainda ser reescrita em uma forma compacta:

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j, \quad i, j = x, y, z. \quad (2.47)$$

onde os coeficientes  $\chi_{ij}$  formam os elementos do tensor susceptibilidade elétrica. O tensor  $\overleftarrow{\chi}$  possui em geral nove termos, porém sempre podemos encontrar um novo sistema de coordenadas cartesianas ortogonal, de modo que, ao fazer uma rotação conveniente do sistema de coordenadas para esse novo sistema, os elementos fora da diagonal sejam nulos. Os novos eixos são denominados de eixos principais. Então, nesse novo sistema de eixos as componentes da polarização são:

$$\begin{aligned} P_x &= \varepsilon_o \chi_{xx} E_x, \\ P_y &= \varepsilon_o \chi_{yy} E_y, \\ P_z &= \varepsilon_o \chi_{zz} E_z. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Para um meio isotrópico, a permissividade elétrica do meio se relacionada com a susceptibilidade através da equação (2.5). De forma análoga, a generalizamos para o meio anisotrópico:

$$\overleftarrow{\varepsilon} = \varepsilon_o (\mathbf{1} + \overleftarrow{\chi}), \quad (2.49)$$

onde  $\mathbf{1}$  é o tensor identidade, e  $\overleftarrow{\varepsilon}$  o tensor permissividade dielétrica que possui três componentes independentes na diagonal quando escrito no sistema de eixos principais, a saber,  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  e  $\varepsilon_{zz}$ . Além disso,  $\overleftarrow{\varepsilon}$  é um tensor simétrico,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ , quando o meio em questão é homogêneo, não absorvedor e magneticamente isotrópico [26, 27].

Como o índice de refração depende da permissividade elétrica relativa, ele é um tensor, portanto é uma grandeza que varia com a direção de propagação e com a polarização da onda incidente (luz). Se nos restringirmos a um meio material em que  $\overleftarrow{\varepsilon}$  é simétrico, os elementos dos índices de refração ficam definidos por

$$n_{ij}^2 = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_o}. \quad (2.50)$$

A expressão da densidade de energia elétrica para um meio anisotrópico é dada por

$$u_e = \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \vec{D} = \frac{1}{2} \sum_{ij} E_i \varepsilon_{ij} E_j = \frac{\varepsilon_o}{2} \sum_{ij} n_{ij}^2 E_i E_j, \quad (2.51)$$

onde  $\vec{D} = \overleftarrow{\epsilon} \vec{E}$  é o vetor deslocamento elétrico. Para escrevermos os índices de refração ao longo dos eixos principais, os quais correspondem aos elementos da diagonal do tensor  $\overleftarrow{n}$ , fazemos

$$n_i = \sum_j n_{ij} \delta_{ij}. \quad (2.52)$$

Substituindo a eq.(2.52) na eq.(2.51), obtém-se

$$\frac{2u_e}{\epsilon_o} = n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2. \quad (2.53)$$

Por outro lado, combinando as eqs. (2.53), (2.50) e a relação  $D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j$ , verifica-se que

$$2\epsilon_o u_2 = \frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2}. \quad (2.54)$$

Definindo  $\vec{r} = \vec{D}/\sqrt{2\epsilon_o u_2}$ , a última expressão pode ser escrita como

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1. \quad (2.55)$$

A equação (2.55) representa um elipsóide, conhecido como indicatriz óptica ou elipsóide de índices. Ele tem os seus eixos principais nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , sendo os respectivos comprimentos dos semi-eixos os valores  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ .

### 2.4.1 Propagação de uma onda plana em um meio anisotrópico

Nesta seção descreveremos como o campo elétrico se comporta à medida que a onda se desloca em um meio dielétrico. Para isso, trataremos do caso de uma onda plana monocromática se propagando em tal meio, com frequência  $\omega$  e vetor de onda  $\vec{k}$  ( $|\vec{k}| = \omega/v$ ) na forma

$$\vec{k} = \frac{\omega n}{c} \hat{k}, \quad (2.56)$$

onde  $\hat{k}$  é um vetor unitário normal (perpendicular) à frente de onda plana e  $n$  é o índice refrativo do meio sentido pela onda, na direção de polarização. Dessa forma, o campo elétrico será dado por

$$\vec{E} = \text{Re} \left[ \vec{E}_o e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad (2.57)$$

e para o campo magnético  $\vec{B}$  uma forma análoga. Para um meio dielétrico no qual não existam cargas livres ( $\rho_o = 0$ ) nem correntes livres ( $\vec{J} = 0$ ), as eqs. (2.2c) e (2.2d) de Maxwell ficam escritas

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.58)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (2.59)$$

Para tal onda monocromática, podemos fazer as substituições  $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\omega$  e  $\nabla \rightarrow -i\frac{\omega n}{c}\hat{k}$  nas expressões acima e escrever:

$$\frac{n}{c}\hat{k} \times \vec{H} = -\vec{D}, \quad (2.60a)$$

$$\frac{n}{c}\hat{k} \times \vec{E} = \mu_o \vec{H}. \quad (2.60b)$$

Além disso, para esse meio o vetor de Poynting fica dado por [17]:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \frac{\vec{B}}{\mu_o}. \quad (2.61)$$

Das eqs. (2.60) e (2.61) é fácil perceber que os três vetores  $\vec{D}$ ,  $\vec{B}$  e  $\hat{k}$  são mutuamente perpendiculares entre si. De forma análoga, para os três vetores  $\vec{S}$ ,  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$ . Contudo, a relação tensorial  $\vec{D} = \overleftarrow{\epsilon} \vec{E}$  impõe que  $\vec{D}$  não é paralelo a  $\vec{E}$  e, conseqüentemente,  $\vec{S}$  não será paralelo a  $\hat{k}$ . Assim, a direção do fluxo de energia, definido pelo vetor de Poynting, não será paralelo à frente de onda plana ( $\hat{k}$ ). Esta é a maior diferença da propagação da luz em meios isotrópicos e anisotrópicos. Além disso a velocidade de fase com o qual a frente de onda avança é dada por

$$\vec{v}_p = \frac{c}{n}\hat{k}, \quad (2.62)$$

enquanto o vetor de Poynting, por outro lado, define a direção ao longo do raio em que a energia se propaga no meio. A velocidade de fase é a projeção da velocidade de raio na direção da normal a onda, portanto

$$v_r = \frac{v_p}{\cos \alpha}, \quad (2.63)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo entre o vetor de onda  $\vec{k}$  e o vetor de Poynting  $\vec{S}$ . Em meios isotrópicos não há distinção entre o raio e a velocidade de onda.

Na figura 2.2 está esquematizado as configurações relativas para os campos, a direção de

propagação da onda e a direção do fluxo de energia.

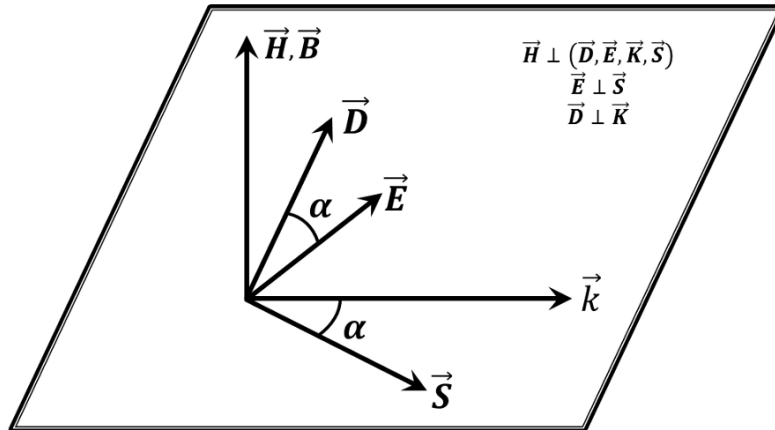


Figura 2.2: Ilustração das direções relativas dos vetores e campos associados com a propagação da onda eletromagnética plana em um meio anisotrópico. As relativas magnitudes dos vetores nesta representação são arbitrárias.

Usando agora a eq.(2.60b) para eliminar  $\vec{H}$  na eq.(2.60a), obtemos

$$\vec{D} = \frac{n^2}{c\mu_o} \left[ \vec{E} - (\hat{k} \cdot \vec{E}) \hat{k} \right]. \quad (2.64)$$

A princípio existem duas expressões relacionando o vetor deslocamento com o campo elétrico. A primeira é oriunda da equação constitutiva, enquanto a segunda é uma consequência das equações de Maxwell. Estas duas relações podem ser expressas em um sistema de coordenadas que coincide com os eixos principais do tensor dielétrico, obtendo, assim, as expressões

$$D_i = \varepsilon_o n_i^2 E_i \quad (2.65)$$

$$\text{e } D_i = \frac{n^2}{c^2 \varepsilon_o} \left[ E_i - (\hat{k} \cdot \vec{E}) k_i \right]. \quad (2.66)$$

Eliminando  $D_i$  entre as duas equações e lembrando que  $c = 1/\sqrt{\varepsilon_o \mu_o}$ , escrevemos:

$$E_i = \frac{n^2}{n^2 - n_i^2} (\hat{k} \cdot \vec{E}) k_i, \quad (2.67)$$

ou em termos das velocidades  $v_i$  e  $v$ :

$$E_i = \frac{v_i^2}{v_i^2 - v^2} (\hat{k} \cdot \vec{E}) k_i. \quad (2.68)$$

Multiplicando  $k_i$  em ambos os lados da eq.(2.67) e somando em  $i$  obtemos a identidade:

$$\hat{k} \cdot \vec{E} = \sum_i k_i E_i = \sum_i \frac{n^2}{n^2 - n_i^2} (\hat{k} \cdot \vec{E}) k_i^2 \quad (2.69)$$

Para  $\hat{k} \cdot \vec{E} \neq 0$ , obtêm-se a equação de Fresnel:

$$\frac{1}{n^2} = \sum_i \frac{k_i^2}{n^2 - n_i^2} = \frac{k_x^2}{n^2 - n_x^2} + \frac{k_y^2}{n^2 - n_y^2} + \frac{k_z^2}{n^2 - n_z^2}. \quad (2.70)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (2.70) por  $n^2$  e usando o fato que  $\sum_i k_i^2 = 1$ , temos:

$$\sum_i \frac{n_i^2 k_i^2}{n^2 - n_i^2} = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i \frac{k_i^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_i^2}} = 0, \quad (2.71)$$

e finalmente escrevemos:

$$\sum_i \frac{k_i^2}{v_p^2 - v_i^2} = 0, \quad (2.72)$$

onde  $v_p = c/n$  e  $v_i = c/n_i$ . As eqs. (2.70) e (2.72) são duas formas alternativas para a equação de Fresnel. Elas permitem determinar  $n$  ou  $v_p$  quando conhecida a direção da onda normal  $\hat{k}$ . Como a eq.(2.70) é quadrática em  $n^2$  e a eq.(2.72) em  $v_p^2$ , então haverá dois valores para o índice de refração ( $n_1, n_2$ ) e dois valores para a velocidade de fase ( $v_{p,1}, v_{p,2}$ ) para uma onda propagando em uma dada direção  $\hat{k}$  de um meio anisotrópico; com cada um desses valores a eq.(2.67) pode ser resolvida para  $E_i$  ( $i = x, y, z$ ), as correspondentes componentes ao longo dos eixos principais envolvendo  $\vec{D}$  pode ser obtidas pela eq.(2.65), desta maneira as componentes são reais, constantes e, conseqüentemente, os campo  $\vec{E}$  e  $\vec{D}$  são linearmente polarizados [26].

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que um feixe de luz, ao propagar-se em um meio anisotrópico, sofre o fenômeno da dupla refração, isto é, o feixe é dividido em duas partes e duas ondas linearmente polarizadas propagam-se dentro do material com diferentes velocidades e estas, por sua vez, estão ortogonalmente polarizadas entre si, isto é,  $\vec{D}_1 \cdot \vec{D}_2 = 0$ .

### 2.4.2 Superfície normal

A superfície normal é uma representação geométrica tridimensional no espaço dos  $k$ 's, que mostra a direção de propagação da luz dentro de um meio anisotrópico. A princípio a superfície é composta por duas camadas que se sobrepõem em dois pontos, em meios uniaxiais, ou quatro pontos, nos meios biaxiais. A reta que liga os pontos diametralmente opostos, coincidem com

os eixos ópticos do meio. A sua construção pode ser feita considerando um ponto fixo dentro do meio, tomado como a origem, e dois vetores são desenhados em cada direção de propagação com comprimentos proporcionais as velocidades de fases permitida para aquela direção. Para desenhar tal superfície consideraremos separadamente um meio anisotrópico uniaxial e de um biaxial.

#### 2.4.2.1 Meio uniaxial

Para escrever a superfície normal para um meio uniaxial, considera-se que o eixo de simetria (eixo óptico) está ao longo do eixo principal  $z$  e assumi-se que  $v_x = v_y = v_o$  e  $v_z = v_e$ . Para este meio, a equação de Fresnel, eq.(2.72), fica escrita como

$$\frac{k_x^2}{v_p^2 - v_o^2} + \frac{k_y^2}{v_p^2 - v_o^2} + \frac{k_z^2}{v_p^2 - v_e^2} = 0. \quad (2.73)$$

Simplificando a expressão acima, podemos escrever

$$(v_p^2 - v_o^2) [(v_p^2 - v_e^2) (k_x^2 + k_y^2) + (v_p^2 - v_o^2) k_z^2] = 0, \quad (2.74)$$

e a sua solução fica dada por:

$$v_{p,1} = v_o, \quad (2.75a)$$

$$v_{p,2} = [v_o^2 \cos^2 \theta + v_e^2 \sin^2 \theta]^{1/2}, \quad (2.75b)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação.

Pelas eqs.2.75, observa-se que uma das ondas se propaga com velocidade constante,  $v_{p,1} = v_o$ , sem restrição quanto a sua direção de propagação. A superfície normal para esta onda é uma esfera e ela se comporta como uma onda em um meio isotrópico. Por esta razão, esta onda é chamada de ordinária. Por outro lado, a velocidade ( $v_{p,2}$ ) da outra onda varia com o ângulo que a direção de propagação faz com o eixo óptico. Esta é chamada de onda extraordinária. Na direção do eixo óptico, sua velocidade  $v_{p,2}$  é igual a da onda ordinária ( $v_o$ ) e igual  $v_e$  quando a onda extraordinária se propaga em um plano perpendicular ao eixo óptico. A superfície normal para a onda extraordinária é um elipsóide de revolução (ou esferóide). Na figura 2.3 estão ilustradas as ondas ordinárias e extraordinárias para um meio uniaxial positivo e negativo, respectivamente.

Fazendo as substituições  $v_{p,2} \rightarrow 1/n_{\text{eff}}(\theta)$ ,  $v_o \rightarrow c/n_o$  e  $v_e \rightarrow c/n_e$  na eq.(2.75b), obtêm-se

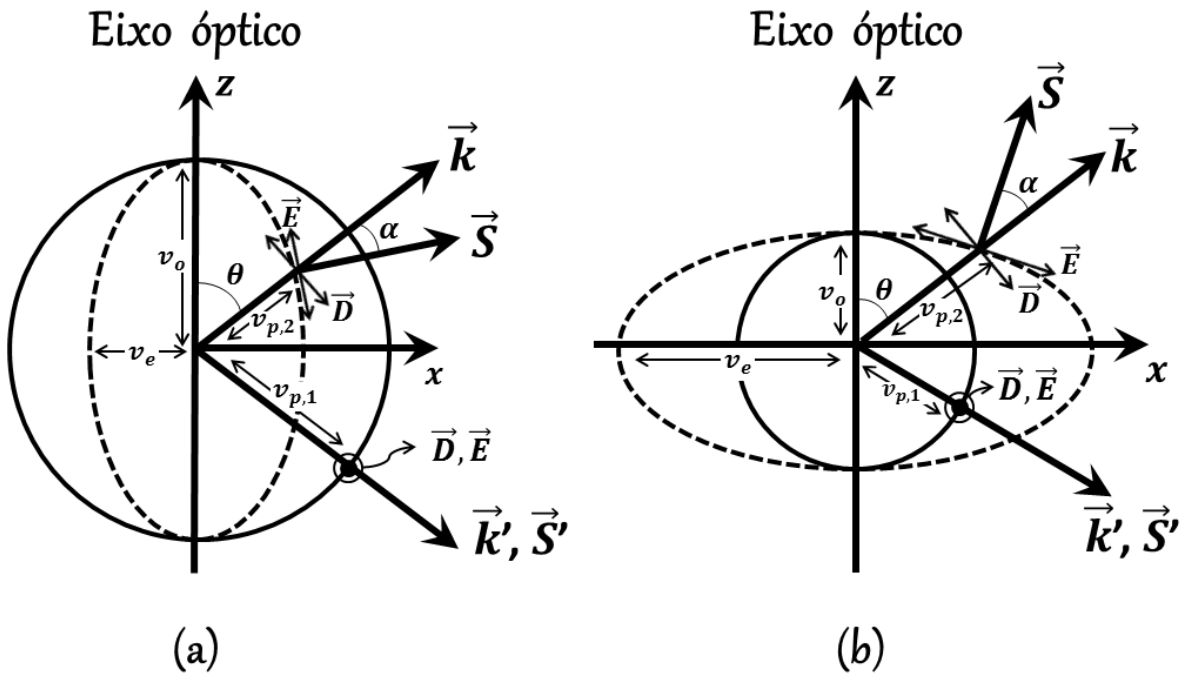


Figura 2.3: Superfícies de nível para (a) um meio uniaxial positivo ( $v_o > v_e$ ) e (b) um meio uniaxial negativo ( $v_e > v_o$ ).

após simplificações a eq.(2.76):

$$n_{ef}(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}}, \quad (2.76)$$

onde  $n_e$  e  $n_o$  são, respectivamente, os índices de refração extraordinário e ordinário.

A eq.(2.76) mostra que  $n_{ef}$  está compreendido entre os valores máximos e mínimos dos índices de refração, isto é,  $n_o > n_{ef} > n_e$  ou  $n_o < n_{ef} < n_e$ . A primeira desigualdade implica numa anisotropia óptica negativa, a esfera está do lado de fora do elipsóide e o meio é composto geralmente por moléculas achatadas em forma de discos; na segunda, a esfera está contido dentro do elipsóide, o meio é dito opticamente positivo e composto geralmente por moléculas alongadas em forma de cilindros. Desta forma, para o cristal líquido na fase nemática uniaxial, existem dois índices de refração principais, o ordinário e o extraordinário, portanto existe birrefringência óptica  $\Delta n = n_e - n_o$ . O índice de refração ordinário é oriundo da propagação de um feixe de luz com polarização perpendicular ao diretor, e o extraordinário com polarização ao longo do diretor. Desta forma, denotamos o índice paralelo e perpendicular em relação ao diretor por  $n_e = n_{\parallel}$  e  $n_o = n_{\perp}$ , respectivamente.

### 2.4.2.2 Meio biaxial

O meio biaxial é caracterizado por ter três índices de refração diferentes, que por conveniência assumiremos que  $n_z > n_y > n_x$ . A superfície normal para este meio pode ser construída traçando as curvas de nível da superfície nos planos principais, isto é, nos planos  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$ . Tais curvas de nível podem ser obtidas a partir da eq.(2.74) e a direção de polarização dos campo elétricos por meio da eq.(2.67). Resumidamente os três casos estão listados abaixo:

i) Propagação no plano  $xy$  ( $k_z = 0$ ):

$$\begin{aligned} v_{p,1} &= v_z & E_z \neq 0, E_x = E_y = 0 \\ v_{p,2} &= [k_x^2 v_y^2 + k_y^2 v_x^2]^{1/2} & E_z = 0, E_x \neq 0, E_y \neq 0 \end{aligned}$$

ii) Propagação no plano  $xz$  ( $k_y = 0$ ):

$$\begin{aligned} v_{p,1} &= v_y & E_y \neq 0, E_x = E_z = 0 \\ v_{p,2} &= [k_z^2 v_x^2 + k_x^2 v_z^2]^{1/2} & E_y = 0, E_x \neq 0, E_z \neq 0 \end{aligned}$$

iii) Propagação no plano  $yz$  ( $k_x = 0$ ):

$$\begin{aligned} v_{p,1} &= v_x & E_x \neq 0, E_y = E_z = 0 \\ v_{p,2} &= [k_y^2 v_z^2 + k_z^2 v_y^2]^{1/2} & E_x = 0, E_y \neq 0, E_z \neq 0 \end{aligned}$$

Na figura 2.4 são mostrados as curvas de nível da superfície normal nos planos dos eixos coordenados principais. Em cada um dos três casos, as curvas de nível consiste de um círculo e de uma elipse. Para as escolhas adotadas para as magnitudes dos índices de refração,  $n_z > n_y > n_x$ , o círculo no plano  $xy$  está contido completamente na elipse(fig.2.4(a)) e no plano  $yz$  é a elipse que está contida no círculo (fig.2.4(b)). Por outro lado, no plano  $xz$ , o círculo e a elipse se interseccionam em quatro pontos e os eixos ópticos do meio biaxial passam por esses pontos, conforme ilustra a figura 2.4(c). Na figura 2.4(d) é mostrado no primeiro octante as três curvas de nível nos seus correspondentes planos, simultaneamente, além das direções de polarização do campo elétrico.

Através do caso ii, pode-se também definir o ângulo entre o eixo  $z$  e o eixo óptico como sendo igual a

$$\tan^2 \delta = \frac{v_x^2 - v_y^2}{v_y^2 - v_z^2} \quad (2.77)$$

e, por meio desta expressão, define-se um meio biaxial positivo e negativo para  $\delta < 45^\circ$  e  $\delta > 45^\circ$ , respectivamente.



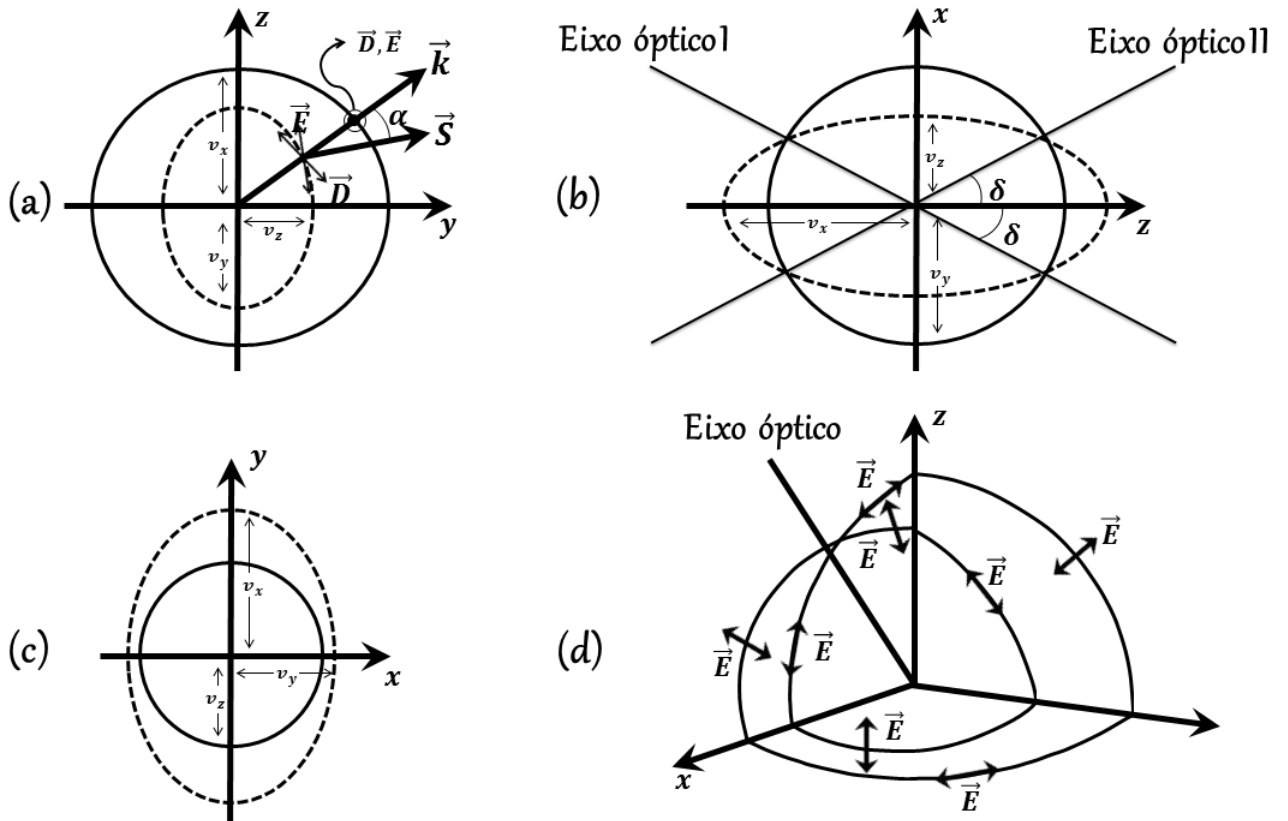


Figura 2.4: Superfícies de nível de um meio biaxial nos planos (a)  $yz$ , (b)  $zx$ , (c)  $xy$ ; em (d) é mostrada em um octante, a superfície de nível para todos os planos.

## 2.5 Propriedades dos cristais líquidos uniaxiais

### 2.5.1 Parâmetro de ordem

Para estudar a ordem microscópica de um sistema nemático uniaxial constituído de moléculas (ou micelas) de formatos cilíndricos, como se fossem bastões rígidos, é preciso utilizar uma teoria molecular para quantificar o grau de ordenamento do sistema. Para isto, é possível abordar esse caso como possuindo uma simetria cilíndrica, em que os centros de massas moleculares estão distribuídos aleatoriamente, mas as moléculas da mesofase mantêm uma tendência de seus eixos maiores, representado por um vetor unitário  $\vec{a}$ , estarem alinhados quase que paralelamente ao longo de uma direção comum do espaço, denotado pelo vetor diretor unitário  $\vec{n}$ . Esse alinhamento de  $\vec{a}$  com  $\vec{n}$  não é perfeito devido a agitação térmica das moléculas.

Assim sendo, vamos considerar que a orientação de  $\vec{a}$  no espaço tridimensional possa ser representada pelos ângulos polar  $\theta$  e azimutal  $\phi$ , e que a direção do diretor  $\vec{n}$  coincida com o eixo  $Z$  do sistema cartesiano, como mostrado na figura . Definimos também uma função de distribuição  $f$ , de modo que  $f(\theta, \phi)d\Omega$  nos dê a probabilidade de encontrar moléculas na

direção  $(\theta, \phi)$  em função de um pequeno elemento de ângulo sólido  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ . Para a fase nemática em questão temos as seguintes condições [8]:

- (1)  $f(\theta, \phi)$  é independente de  $\phi$ : a fase tem simetria cilíndrica em torno de  $\vec{a}$ ;
- (2)  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ : as direções  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$  são fisicamente equivalentes.

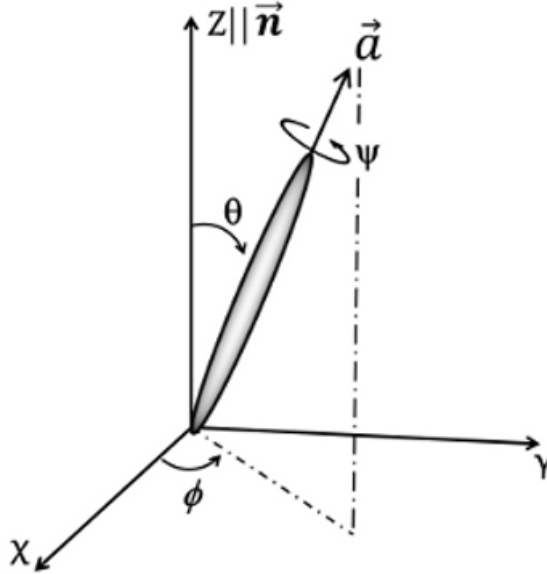


Figura 2.5: Ilustração dos vetores  $\vec{n}$  e  $\vec{a}$  para uma fase nemática em forma de bastão, com o diretor  $\vec{n}$  paralelo ao eixo  $Z$ .

Para quantificar o grau de ordenação do sistema, é preciso de um parâmetro numérico  $S$ , que é uma grandeza estatística, relacionado à  $f(\theta)$ . A forma mais simples de fazê-lo é utilizando o parâmetro de ordem  $S$  introduzido pela primeira vez por V. Tsvetkov [28], definido como [29]:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (2.78)$$

onde  $P_2(\cos \theta)$  é o segundo polinômio de Legendre e o símbolo  $\langle \dots \rangle$  denota a média estatística.

Ao analisarmos a ordem orientacional em meios nemáticos, sabemos que  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$  são as direções prováveis, isto é,  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$  e  $S = 1$ , representando uma orientação perfeita. Entretanto, para amostras isotrópicas, a orientação é completamente aleatória ( $f(\theta)$  independente de  $\theta$ ) e, portanto,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \int \cos^2 \theta \frac{d\Omega}{4\pi},$$

em que  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  é o elemento do ângulo sólido, ou seja,

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{3}.$$

Com a introdução desse resultado na equação (2.78), temos  $S = 0$ , caracterizando a fase isotrópica pela completa desordem orientacional do sistema.

Como os cristais líquidos são substâncias anisotrópicas, empregamos tensores para representar grandezas físicas como a susceptibilidade elétrica, magnética ou óptica. Então, para termos uma quantidade macroscópica que relacione o grau de ordem na orientação molecular, define-se para o meio uniaxial um parâmetro de ordem tensorial macroscópico de segunda ordem  $Q_{ij}$ , ao qual podemos relacionar a parte anisotrópica de certas quantidades físicas determinadas experimentalmente, como as acima mencionadas, e que se anule na fase isotrópica. Este parâmetro de ordem macroscópico (tensorial)  $Q$  é definido fazendo a conexão com o parâmetro de ordem microscópico (escalar)  $S$ , da seguinte forma [30]:

$$Q_{ij} = \frac{3}{2}S \left( n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right), \quad (2.79)$$

em que  $n_i$  e  $n_j$  representam as  $i$ -ésima e  $j$ -ésima componentes do diretor  $\vec{n}$  em relação ao sistema de coordenadas fixo do laboratório e  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker.

### 2.5.2 Anisotropia dos cristais líquidos uniaxiais

Como mencionado nas seções antecedentes, os cristais líquidos são constituídos por moléculas (ou micelas) que possuem uma geometria espacial anisométrica, isto é, sua forma não é idêntica ao longo das três direções ortogonais do espaço. Em consequência desta geometria, os cristais líquidos são opticamente anisotrópicos e suas propriedades físicas passam a depender da direção, por exemplo, da direção de propagação da onda eletromagnética dentro do meio e da direção de polarização do feixe. Esta variação de comportamento de propriedades físicas de um meio anisotrópico segundo a direção em que se determina denomina-se de anisotropia, assim a anisotropia é uma tendência direcional de uma propriedade física de um meio material. Em geral, as propriedades do meio que apresentam anisotropia podem ser mecânica (ex. anisotropia de elasticidade, etc.), elétrica (ex. condutividade elétrica, constante dielétrica, etc.), magnética (ex. anisotropia magnética), térmica (ex. expansão térmica, etc.) e óptica (ex. índice de refração).

Para uma mesofase líquida cristalina, uniaxial e orientada, a ordem orientacional é especificada pelo vetor diretor  $\vec{n}$ . Se  $n_{\parallel}$  e  $A_{\parallel}$  são respectivamente o índice de refração e absorvância ao longo do diretor, e  $n_{\perp}$  e  $A_{\perp}$  as mesmas grandezas na direção transversa (ortogonal); então  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  e  $\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$  são denominados de anisotropia óptica (ou birrefringência) e de anisotropia óptica de absorção (ou dicroísmo linear), respectivamente.

Nos cristais líquidos, é a anisotropia molecular que lhes conferem grande aplicabilidade tecnológica, pelo fato desta ser responsável por controlar e reorientar o diretor quando o meio está sob ação de um campo elétrico, magnético ou campo óptico (não linearidade óptica).

No caso elétrico, o ordenamento das moléculas (micelas) uniaxiais definem um meio líquido cristalino uniaxialmente simétrico, isto é, o eixo de simetria é paralelo ao eixo das moléculas (diretor  $\vec{n}$ ). Como consequência desta simetria, a constante dielétrica  $\varepsilon$  difere em magnitude quando o campo elétrico é aplicado paralelamente ao diretor ( $\varepsilon_{\parallel}$ ) e perpendicularmente ( $\varepsilon_{\perp}$ ). A anisotropia dielétrica ( $\Delta\varepsilon$ ) é definida como:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}. \quad (2.80)$$

Em razão da existência da anisotropia dielétrica, as moléculas podem alinhar-se, dependendo do sinal de  $\Delta\varepsilon$ , paralelamente ou perpendicularmente em relação à direção do campo elétrico aplicado. Quando o meio exibe uma anisotropia positiva ( $\Delta\varepsilon > 0$ ), as moléculas orientam-se na direção do campo, e perpendicularmente a este, quando  $\Delta\varepsilon < 0$ .

O comportamento da anisotropia dielétrica dos cristais líquidos é previsto por diversos modelos teóricos em vários níveis de sofisticação. Por exemplo, no modelo de Maier e Meier [9], que é baseada na teoria de Onsager, a anisotropia dielétrica está relacionada com a anisotropia da polarizabilidade molecular ( $\Delta\alpha$ ), parâmetro de ordem orientacional ( $S$ ), momento de dipolo permanente ( $\mu$ ) e do ângulo ( $\beta$ ) entre  $\mu$  e o eixo principal principal da molécula:

$$\Delta\varepsilon = \frac{N h F}{\epsilon_o} \left\{ \Delta\alpha - \frac{F \mu^2}{2 k_B T} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right\} S, \quad (2.81)$$

onde  $F$  e  $h$  são os fatores do campo de reação e de cavidade, respectivamente.

As moléculas de cristais líquidos, além de responder sob ação do campo elétrico, também interagem com o campo magnético aplicado; em razão do meio ser geralmente diamagnético assim como a maioria das substâncias orgânicas [31]. No caso magnético, a anisotropia na susceptibilidade diamagnética é bem mais compreendida do que no caso elétrico, pois a

dificuldade criada pelo campo local não aparece aqui. Num sistema uniaxial idealmente ordenado ( $S = 1$ ), a susceptibilidade pode ser obtida pela simples multiplicação dos correspondentes componentes do tensor de susceptibilidade magnética de moléculas individuais  $\kappa_{\parallel}$  e  $\kappa_{\perp}$  pelo número  $N$  de moléculas por unidade de volume, o que fornece as componentes longitudinal  $\chi_{\parallel}$  e transversal  $\chi_{\perp}$  de um sistema uniaxial idealmente ordenado:

$$\chi_{\parallel}^{\text{sólido}} = N \kappa_{\parallel}, \quad (2.82)$$

$$\chi_{\perp}^{\text{sólido}} = N \kappa_{\perp}. \quad (2.83)$$

Devido o efeito térmico, a molécula encontra-se em constante agitação. Neste caso, é preciso tomar a média sobre a magnetização ( $\vec{M} = \langle \vec{\chi} \rangle \vec{H} = N \langle \vec{\kappa} \rangle \vec{H}$ ), a qual é feita tomando-se a média da projeção da susceptibilidade magnética ao longo de uma certa direção, por exemplo, longitudinal ou transversa ao eixo molecular. Como resultado

$$\chi_{\parallel} = N \left( \langle \kappa_{\parallel} \rangle + \frac{2}{3} S \Delta \kappa \right) \quad \text{e} \quad (2.84)$$

$$\chi_{\perp} = N \left( \langle \kappa_{\perp} \rangle - \frac{1}{3} S \Delta \kappa \right), \quad (2.85)$$

onde  $\Delta \kappa = \kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}$  é a anisotropia na susceptibilidade magnética molecular. A anisotropia na susceptibilidade diamagnética ( $\Delta \chi$ ) é [27]:

$$\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = S \left( \chi_{\parallel}^{\text{sólido}} - \chi_{\perp}^{\text{sólido}} \right) = N \Delta \kappa S. \quad (2.86)$$

A equação acima mostra que a anisotropia magnética é diretamente proporcional ao parâmetro de ordem  $S$ , e sua dependência com a temperatura para o cristal líquido nemático se comporta de maneira similar a anisotropia dielétrica. A direção de orientação das moléculas (micelas) sob ação do campo magnético é análogo ao caso elétrico, isto é, depende do sinal da anisotropia.

### 2.5.3 Equação de Vuks

As respostas elétrica, óptica ou magnética de meios dielétricos anisotrópicos, como nos cristais líquidos, são de natureza tensorial; dependem da simetria imposta pelo meio e da direção do campo (elétrico ou magnético) interagente. Nesta circunstância, o modelo descrito por Clausius-Mossotti, em frequências baixas, e pela equação de Lorentz-Lorenz, em frequências ópticas, precisam ser modificadas visto que elas descrevem a dispersão apenas para gases ou fluídos

isotrópicos. Nestes meios, o campo local está relacionado com o campo macroscópico por uma constante, denominada de campo interno  $K$ :

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_o} = \frac{1}{1 - N\alpha/3\epsilon_o} \vec{E} = K\vec{E}. \quad (2.87)$$

Para os cristais líquidos, por exemplo, na fase nemática termotrópica, as moléculas tipo bastões (micelas, no caso dos liotrópicos) possuem uma correlação orientacional e, em média, alinham-se paralelamente a uma direção preferencial descrita pelo diretor  $\vec{n}$ . Nestas condições, o cristal líquido nemático comporta-se como um meio anisotrópico uniaxial. O campo local  $\vec{E}_{local}$  nesse meio se relaciona com o campo externo macroscópico  $\vec{E}$  através da equação (2.88) [6]:

$$\vec{E}_{local} = \overleftrightarrow{K} \vec{E}, \quad (2.88)$$

onde  $\overleftrightarrow{K}$  é um tensor de segunda ordem, chamado de tensor de campo interno.

Na literatura, existem vários modelos propostos que fazem a conexão entre o índice de refração (para frequências ópticas) ou a constante dielétrica (para baixas frequências) e a polarizabilidade molecular, por exemplo, o modelo de Vuks e Maier-Meier. Essencialmente, o maior problema na formulação de um modelo teórico, em se tratando dos cristais líquidos, é encontrar um modelo para o campo local, isto é, encontrar uma forma para o tensor  $\overleftrightarrow{K}$  que descreva a assimetria na forma da molécula na criação de um campo elétrico local anisotrópico [32].

Para materiais anisotrópicos (cristais) ou fluídos anisotrópicos como os cristais líquidos, o modelo teórico que estabelece a equação de Lorentz-Lorenz, eq.(2.26), precisa ser modificado. Para uma descrição mais quantitativa baseada em resultados experimentais é mais que o suficiente utilizar um modelo semi-empírico proposto por Vuks. Na aproximação de Vuks, assumi-se que o campo local é isotrópico, *i.e.*, o campo é o mesmo em todas as direções dentro do meio material. Assim, se  $n^2 (= K_E)$  for considerado como um índice de refração médio,  $n^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/3$ , e se  $\alpha$  for a polarizabilidade média,  $\alpha = (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)/3$ , onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  referem-se aos eixos principais do tensor dielétrico. Então, nesta circunstância, podemos

escrever para os meios anisotrópicos, ao invés da eq.(2.26), a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{n_i^2 - 1}{n^2 + 2} &= \frac{N}{3\varepsilon_o} \langle \alpha_i \rangle \\ \frac{n_x^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_y^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_z^2 - 1}{n^2 + 2} &= \frac{N}{3\varepsilon} (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z). \end{aligned} \quad (2.89)$$

Para obtermos uma relação direta entre as componentes individuais dos dois tensores  $n_i$  e  $\alpha_i$ , partimos da expressão da polarização  $\vec{P}$  para um meio isotrópico. Utilizando as equações (2.4) e (2.5):

$$\vec{P} = \varepsilon_o (n^2 - 1) \vec{E}. \quad (2.90)$$

Substituindo a equação acima na eq.(2.21), resulta em

$$\vec{E}_{local} = \frac{n^2 + 2}{3} \vec{E}, \quad (2.91)$$

e com a substituição da equação (2.91) na expressão  $\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{local}$ , obtemos

$$\vec{P} = \alpha N \frac{n^2 + 2}{3} \vec{E} = K \vec{E}, \quad (2.92)$$

onde  $K$  é o campo interno.

Para um meio anisotrópico,  $\varepsilon$  e  $\alpha$  tornam-se tensores de segunda ordem e a relação entre  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  fica intermediada por um tensor. Supondo que o campo local seja igual em todos os pontos do meio material, obtemos com relação aos eixos principais dos tensores as expressões:

$$P_i = \sum_k \varepsilon_o (n_{ik}^2 - \delta_{ik}) E_k, \quad (2.93a)$$

$$P_i = N \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \sum_k \alpha_{ik} E_k, \quad i, k = x, y, z. \quad (2.93b)$$

onde  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume e  $\alpha_{ik}$  representa a polarizabilidade de uma molécula unitária. Da igualdade destas duas últimas equações, obtêm-se a fórmula proposta por Vuks:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_i, \quad (2.94)$$

a qual relaciona uma propriedade microscópica, a polarizabilidade molecular ( $\alpha_i$ ), com o observável macroscópico, o índice de refração ( $n_i$ ).

Para obter resultados para o cristal líquido nemático como um sistema macroscópico,

pode-se fazer a conexão com as propriedades molecular com o diretor do cristal líquido. Visto que o diretor é uma média estatística dos vetores unitários moleculares num pequeno elemento de volume. Então, o valor efetivo das componentes da polarizabilidade  $\alpha_o$  e  $\alpha_e$  nas direções perpendicular e paralela ao diretor da fase, se relacionam com as polarizabilidades longitudinal ( $\alpha_l$ ) e transversal ( $\alpha_t$ ) ao eixo de simetria das moléculas e o parâmetro de ordem  $S$  da seguinte forma [33]:

$$\alpha_e = \langle \alpha \rangle + \frac{2}{3} (\alpha_l - \alpha_t) S, \quad (2.95a)$$

$$\alpha_o = \langle \alpha \rangle - \frac{1}{3} (\alpha_l - \alpha_t) S, \quad (2.95b)$$

onde  $\langle \alpha \rangle = (\alpha_l + 2\alpha_t)/3$  é a polarizabilidade média, e  $(\alpha_l - \alpha_t)$  é a anisotropia da polarizabilidade molecular.

Se substituirmos a relação  $N = \rho N_A/M$  na equação (2.94) e a aplicarmos ao cristal líquido nemático ficamos com

$$\frac{n_e^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho N_A}{3 M \epsilon_o} \alpha_e, \quad (2.96a)$$

$$\frac{n_o^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho N_A}{3 M \epsilon_o} \alpha_o, \quad (2.96b)$$

onde  $n^2 = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$ ,  $\alpha_e$  e  $\alpha_o$  são as polarizabilidades média paralela e perpendicular ao eixo óptico respectivamente.

As equações (2.96) mostram que o comportamento das componentes dos índices de refração  $n_e$  e  $n_o$  com a temperatura são determinados através da dependência de  $\rho$ ,  $\alpha_e$  e  $\alpha_o$  com a temperatura. Entretanto, o que se observa é que a influência em  $n_e(n_o)$  é fortemente preponderado por  $\alpha_e(\alpha_o)$  do que por  $\rho$ , que de acordo com a equação (2.95) isso se deve a alta influência da temperatura no parâmetro de ordem  $S$ .

## 2.6 Propriedades tensoriais de meios anisotrópicos uniaxiais

Conforme já exposto, os cristais líquidos são meios anisotrópicos como os cristais. Suas propriedades físicas diferem em direção por causa da anisotropia molecular ou micelar. Uma forma empírica de se investigar este meio tão singular é prever como uma propriedade mensurável, por exemplo, índice de refração, absorvância etc., de uma determinada mesofase líquida cristalina é afetada por esta anisotropia. Para isto, é conveniente escolher um sistema



de coordenadas  $(xyz)$  que coincida com o eixo de simetria molecular. Nesse sistema, o tensor  $\overleftrightarrow{\mathbf{K}}$ , que representa qualquer grandeza física tensorial do meio, passa a ser descrito por três componentes:  $K_{xx}$ ,  $K_{yy}$  e  $K_{zz}$ . Na forma matricial esse tensor fica dado por:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{K}} = \begin{pmatrix} K_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & K_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & K_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.97)$$

No caso de uma molécula uniaxial, com o eixo maior paralelo ao eixo de coordenadas  $z$ , o tensor  $\overleftrightarrow{\mathbf{K}}$  pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{K}} = \begin{pmatrix} K_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & K_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & K_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (2.98)$$

onde  $K_{xx} = K_{yy} = K_{\perp}$  e  $K_{zz} = K_{\parallel}$  são as componentes perpendicular e paralela em relação ao eixo maior da molécula, respectivamente.

Em geral, a propriedade  $\overleftrightarrow{\mathbf{K}}$  é medida em um sistema de coordenadas diferente, comumente chamado de sistema de coordenadas do laboratório ( $XYZ$ ). Para encontrar a forma de  $\overleftrightarrow{\mathbf{K}}$  nesse novo referencial  $XYZ$  é preciso correlacionar os dois sistemas por intermédio da matrix de rotação. Por causa da simetria axial ao redor do  $\vec{a}$ , o sistema  $xyz$  é obtido primeiramente rotacionando o sistema  $XYZ$  ao redor do eixo  $Z$  por um ângulo  $\phi$  e, então, rotacionado ao redor do eixo  $Y$  por um ângulo  $\theta$ , conforme ilustra a figura 2.6. Assim, no referencial do laboratório, esse tensor  $\overleftrightarrow{\mathbf{K}}$  passará a ser denotado por  $\overleftrightarrow{\mathbf{K}}$  e ficará escrito como

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\mathbf{K}} &= R_y(\theta) R_z(\phi) \overleftrightarrow{\mathbf{K}} R_z^{-1}(\phi) R_y^{-1}(\theta) \\ &= \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi & -\sin\phi & \sin\theta \cos\phi \\ \cos\theta \sin\phi & \cos\phi & \sin\theta \sin\phi \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & K_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & K_{\parallel} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi & \cos\theta \sin\phi & -\sin\theta \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ \sin\theta \cos\phi & \cos\theta & \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} K_{\perp} + \Delta K \sin^2\theta \cos^2\phi & \Delta K \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi & \Delta K \sin\theta \cos\theta \cos\phi \\ \Delta K \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi & K_{\perp} + \Delta K \sin^2\theta \sin^2\phi & \Delta K \sin\theta \cos\theta \sin\phi \\ \Delta K \sin\theta \cos\theta \cos\phi & \Delta K \sin\theta \cos\theta \sin\phi & K_{\perp} + \Delta K \cos^2\theta \end{pmatrix}, \quad (2.99) \end{aligned}$$

onde os elementos da diagonal são denotados por

$$\begin{aligned}\mathbb{K}_{XX} &= K_{\perp} + \Delta K \text{sen}^2\theta \text{cos}^2\phi, \\ \mathbb{K}_{YY} &= K_{\perp} + \Delta K \text{sen}^2\theta \text{sen}^2\phi, \\ \mathbb{K}_{ZZ} &= K_{\perp} + \Delta K \text{cos}^2\theta.\end{aligned}$$

É possível observar que o traço é invariante sob qualquer rotação do sistema de coordenadas, isto é,  $\text{Tr}(\overleftrightarrow{\mathbb{K}}) = \mathbb{K}_{XX} + \mathbb{K}_{YY} + \mathbb{K}_{ZZ} = K_{xx} + K_{yy} + K_{zz} = 2K_{\perp} + K_{\parallel} = \text{Tr}(\overleftrightarrow{\mathbf{K}})$ . Isso ocorre porque a rotação do sistema de eixos é uma transformação de similaridade, que preserva os ângulos e a mudança de todas as distâncias na mesma razão (no caso da rotação, a razão é 1) [34, 35].

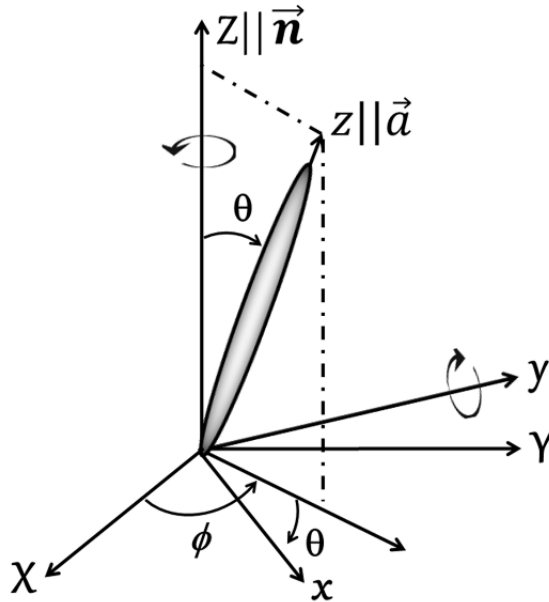


Figura 2.6: Diagrama esquemático mostrando a transformação entre o sistema de coordenadas molecular  $xyz$  no sistema de referência do laboratório  $XYZ$ . O vetor diretor  $\vec{n}$  está paralelo ao eixo  $Z$  do sistema do laboratório, enquanto o eixo longo da micela definido pelo vetor  $\vec{a}$  é paralelo ao eixo molecular  $z$ .

A anisotropia do cristal líquido  $\Delta\mathbb{K}$  é definida como sendo a diferença na propriedade de um eixo (eixo paralelo ao diretor) e a média das propriedades ao longo dos outros dois eixos (perpendiculares ao diretor). Assim,

$$\begin{aligned}\Delta\mathbb{K} = \mathbb{K}_{ZZ} - \frac{1}{2}(\mathbb{K}_{XX} + \mathbb{K}_{YY}) &= \frac{3}{2}\mathbb{K}_{ZZ} - \frac{1}{2}\text{Tr}(\overleftrightarrow{\mathbb{K}}) \\ &= \frac{3}{2}\mathbb{K}_{ZZ} - \frac{1}{2}\text{Tr}(\overleftrightarrow{\mathbf{K}}) \\ &= \left(\frac{3}{2}\text{cos}^2\theta - \frac{1}{2}\right)\Delta K.\end{aligned}\tag{2.100}$$

Para obter uma resposta macroscópica de  $\Delta\mathbb{K}$  medida no laboratório, é preciso tomar uma média sobre todas as moléculas que compõe o meio líquido cristalino, pelo fato de que a orientação de cada uma está mudando no tempo e de uma em relação à outra. Dessa forma, a anisotropia média é

$$\langle \Delta\mathbb{K} \rangle = \left\langle \left( \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \right\rangle \Delta K = S \Delta K, \quad (2.101)$$

onde  $S$  é o usual parâmetro de ordem escalar já definido neste capítulo e  $\Delta K = K_{\parallel} - K_{\perp}$  é a anisotropia molecular.

### 2.6.1 Parâmetro de ordem

Através da equação (2.101) é possível notar que qualquer anisotropia macroscópica do meio está

intimamente relacionada com a anisotropia molecular e com o parâmetro de ordem. Entretanto, para se determinar  $S$  é necessário relacionar o tensor  $\overleftrightarrow{\mathbb{K}}$  com alguma propriedade física

medida diretamente no laboratório. Aqui, assumiremos que  $\overleftrightarrow{\mathbb{K}}$  será representado pela parte imaginária do tensor de susceptibilidade elétrica  $\overleftrightarrow{\chi}_{Im}$ ; visto que esta grandeza se relaciona com duas outras mensuráveis, *i.e.*, o índice de refração e a absorção linear. A origem destas duas grandezas é decorrente do modelo teórico proposto por Lorentz, o qual explora a dependência destas com a frequência da radiação eletromagnética [26].

Na seção 2.3.1.1 demonstrou-se como as grandezas  $\chi$ ,  $n_0$  e  $A$  estão relacionadas para um meio isotrópico e linear. Contudo, para meios anisotrópicos como os cristais líquidos,  $A$  depende da orientação da luz e  $n$  depende da polarização da luz com relação a direção do diretor do cristal líquido. Desta forma, tais grandezas deixam de serem um escalar e passam a ter um caráter tensorial, cuja representação é matricial. Assim, a equação (2.42) inicialmente definida para um meio isotrópico passa a ser escrita em um meio anisotrópico da seguinte forma:

$$[\chi_{Im}]_i \approx n_{ii} A_{ii} \quad (2.102)$$

onde  $n_{ii}$  e  $A_{ii}$  são as principais componentes dos tensores  $\overleftrightarrow{n}$  e  $\overleftrightarrow{A}$ , os quais são assumidos serem diagonal no sistema de referência do laboratório.

Desde que  $\overleftrightarrow{\chi}_{Im}$  é uma propriedade física do meio, o produto dos tensores  $\overleftrightarrow{n}$  e  $\overleftrightarrow{A}$  também será, desta forma o parâmetro de ordem  $S$  será determinado levando-se em conta essa grandeza.

Então, na discussão que se procede,  $\overleftrightarrow{\chi}$  será a parte imaginária do tensor de susceptibilidade elétrica e  $\chi_{ii}$ , com  $ii = xx, yy$  e  $zz$ , as componentes desse tensor no referencial da molécula, e  $\overleftrightarrow{\chi}$  a parte imaginária do tensor  $\overleftrightarrow{\chi}_{Im}$  no referencial do laboratório  $XYZ$ .

Admitindo que apenas a componente  $z$  da luz incidente é parcialmente absorvida pela molécula. Então,  $\chi_{zz} = \chi_{\parallel} \neq 0$  e  $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{\perp} = 0$ , assim a equação (2.101) se torna

$$\langle \Delta \mathcal{X} \rangle = \chi_{\parallel} S \quad (2.103)$$

Explicitando  $\Delta \mathcal{X}$  na equação acima, escreve-se

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_{ZZ} - \frac{1}{2}(\mathcal{X}_{XX} + \mathcal{X}_{YY}) &= \chi_{\parallel} S \\ \mathcal{X}_{ZZ} - \mathcal{X}_{XX=YY} &= \chi_{\parallel} S \end{aligned} \quad (2.104)$$

Usando a invariância do traço, é possível escrever

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\mathcal{X}) &= \text{Tr}(\boldsymbol{\chi}) = \chi_{\parallel} \\ \mathcal{X}_{ZZ} + \mathcal{X}_{XX} + \mathcal{X}_{YY} &= \chi_{\parallel} \\ \mathcal{X}_{ZZ} + 2\mathcal{X}_{XX=YY} &= \chi_{\parallel} \end{aligned} \quad (2.105)$$

Dividindo a equação (2.104) pela equação (2.105), obtêm-se

$$S = \frac{\mathcal{X}_{ZZ} - \mathcal{X}_{XX=YY}}{\mathcal{X}_{ZZ} + 2\mathcal{X}_{XX=YY}}. \quad (2.106)$$

Esta equação depende somente da parte imaginária da susceptibilidade elétrica (propriedade macroscópica) no sistema de coordenadas do laboratório. Considerando que o eixo molecular  $z$  coincida com o eixo  $Z$ , isto é, paralelo ao diretor, e usando a eq.(2.42) escreve-se [36, 37]:

$$\boxed{S = S(n, A) = \frac{n_{\parallel} A_{\parallel} - n_{\perp} A_{\perp}}{n_{\parallel} A_{\parallel} + 2n_{\perp} A_{\perp}}.} \quad (2.107)$$

A eq.(2.107) é o parâmetro de ordem  $S$  em termos de quantidades ópticas mensuráveis. Cabe salientar que, para materiais altamente birrefringentes, esta equação já leva em conta o efeito do

campo interno. Adiante, mostrar-se-á uma expressão similar para o parâmetro de ordem sem levar em consideração o efeito de campo interno.

## 2.7 Dicroísmo linear e parâmetro de ordem

Geralmente, os momentos de dipolo de transição podem estar orientados por um ângulo arbitrário no referencial molecular. Se o meio é isotrópico, todas as moléculas estão aleatoriamente orientadas em relação a uma direção do espaço e não existe dicroísmo. Isto é, não existe diferença na absorção em relação à direção de polarização da luz. Por outro lado, meios anisotrópicos parcialmente orientados ou orientados apresentam dicroísmo. Contudo, se os cromóforos estão orientados, como em uma fase nemática uniaxial orientada, informações a respeito do eixo do momento de dipolo de transição com respeito ao eixo orientacional podem ser obtidas por medidas de dicroísmo linear.

O dicroísmo linear LD é definido como a diferença na absorção da luz linearmente polarizada, paralelamente e perpendicularmente ao eixo orientacional [38]. Então,

$$LD = A_{\parallel} - A_{\perp}. \quad (2.108)$$

Duas situações extremas podem ser encontradas: (1) Se a direção do momento de transição está perfeitamente paralela a direção de orientação da amostra, então  $LD = A_{\parallel} - A_{\perp} = A_{\parallel} > 0$ ; (2) Se momento de transição é perpendicular a direção de orientação, então  $LD = A_{\parallel} - A_{\perp} = -A_{\perp} < 0$ .

Na área dos cristais líquidos, um dos estudos em questão é entender a orientação e/ou a conformação de uma determinada mesofase. Uma compreensão do meio se dá através do parâmetro de ordem orientacional, que pode ser determinado pela equação (2.107) através de medidas de espectrofotometria de luz polarizada e refratometria óptica. Entretanto, os argumentos que levaram à equação (2.107) são válidos para os cristais líquidos que possuem um momento dipolar de transição  $\vec{\mu}$  coincidente com o eixo molecular. Cabe salientar, a forma em que  $S$  foi definida, estabelece uma medida da média orientacional do momento de transição  $\vec{\mu}$  (eixo molecular) em relação ao diretor  $\vec{n}$ . Desta forma, este é o parâmetro de ordem do momento de dipolo (ou molecular, visto que suas direções se coincidem) que passa a ser denotado por  $S_{\mu} = S(n, A)$ .

Para um cristal líquido liotrópico, o menor constituinte do meio não é uma molécula, mas um

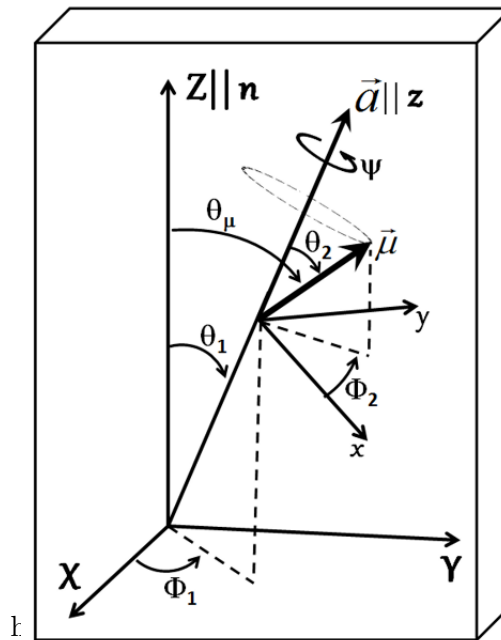


Figura 2.7: Orientação do momento de dipolo de transição  $\vec{\mu}$  relativo ao sistema de coordenadas  $xyz$  da micela, e este relativo ao eixo sistema de coordenadas do laboratório ( $XYZ$ ). O eixo longo da micela está definido pelo vetor  $\vec{a}$ .

conjunto de moléculas anfífilas que se arranjam em superestruturas denominadas de micelas ou agregados moleculares. Desta forma, para considerar as superestruturas dos cristais líquidos liotrópicos, precisa-se definir um parâmetro de ordem para a morfologia do agregado micelar.

Para tal propósito, assume-se que a orientação relativa do eixo maior da micela com o sistema de eixos do laboratório ( $XYZ$ ) é definida pelos ângulos  $\theta_1$  e  $\Phi_1$ , que são os ângulos polar e azimutal associados com o vetor  $\vec{a}$ . Além disso, um terceiro ângulo,  $\Psi$ , é usado para medir a rotação da micela sobre seu próprio eixo, figura 2.7. Entretanto, se a geometria da micela em consideração é uniaxial,  $\Psi$  perde o significado.

No referencial da micela, por outro lado, está anexado um outro sistema de coordenadas  $xyz$  e neste referencial, a orientação do momento de dipolo de transição  $\vec{\mu}$  é dada pelos ângulos polar e azimutal  $\theta_2$  e  $\Phi_2$ , respectivamente. Novamente, somente dois ângulos serão necessários, desde que, o momento de dipolo tenha simetria uniaxial. Assim, os coeficientes de absorção ( $\alpha$ ) relacionados com a direção do momento de dipolo terão duas componentes em relação ao eixo da micela: uma paralela ( $\alpha_{\parallel}$ ) e outra perpendicular ( $\alpha_{\perp}$ ). Estes dois parâmetros caracterizam os coeficientes de absorção ao longo destas direções. No referencial  $xyz$ , o tensor representando o coeficiente de absorção para este dipolo terá a mesma forma encontrada para o tensor  $\vec{\mathbb{K}}$  na

seção anterior, ou seja,

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha'_{\perp} + \Delta\alpha' \text{sen}^2\theta_2 \cos^2\Phi_2 & \Delta\alpha' \text{sen}^2\theta_2 \cos\Phi \text{sen}\Phi & \Delta\alpha' \text{sen}^2\theta_2 \cos\Phi_2 \cos\Phi_2 \\ \Delta\alpha' \text{sen}^2\theta_2 \text{sen}\Phi_2 \cos\Phi_2 & \alpha'_{\perp} + \Delta\alpha' \text{sen}^2\theta_2 \text{sen}^2\Phi_2 & \Delta\alpha' \text{sen}\theta_2 \cos\theta_2 \text{sen}\Phi_2 \\ \Delta\alpha' \text{sen}\theta_2 \cos\theta_2 \cos\Phi_2 & \Delta\alpha' \text{sen}\theta_2 \cos\theta_2 \text{sen}\Phi_2 & \alpha'_{\perp} + \Delta\alpha' \cos^2\theta_2 \end{pmatrix}, \quad (2.109)$$

onde o acento agudo em  $\alpha$  denota que o tensor está escrito no sistema  $xyz$ .

Se o momento de dipolo puder variar de direção, por exemplo, por mudança de conformação da micela ou por agitação térmica da mesma, é preciso tomar uma média sobre  $\overleftrightarrow{\alpha}$ . Contudo, para a fase  $N_C$  assumiremos que o ângulo  $\Phi_2$  é uniforme, em razão das moléculas anfífilicas estarem todas em média com uma determinada orientação azimutal em relação ao eixo micelar  $\vec{a}$  e, conseqüentemente, os momentos de dipolos que estão contidos nessas moléculas. Dessa forma, o tensor passa a ser reescrito como:

$$\langle \overleftrightarrow{\alpha} \rangle = \begin{pmatrix} \alpha'_{\perp} + \frac{1}{3}\Delta\alpha'(1 - S_a) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_{\perp} + \frac{1}{3}(1 - S_a)\Delta\alpha' & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'_{\perp} + \frac{1}{3}(2S_a + 1)\Delta\alpha' \end{pmatrix}, \quad (2.110)$$

onde  $\langle \cos^2\theta_2 \rangle = (2S_a + 1)/3$ ,  $\langle \text{sen}^2\theta_2 \rangle = (2 - 2S_a)/3$ ,  $\langle \text{sen}^2\Phi_2 \rangle = \langle \cos^2\Phi_2 \rangle = 1/2$  e  $\langle \text{sen}\Phi_2 \cos\Phi_2 \rangle = 0$ .

O tensor na equação 2.110 deve ser transformado do referencial  $xyz$  para a sua forma,  $\overleftrightarrow{\alpha}$ , no sistema de referência do laboratório  $XYZ$ . Para isto, é feito uma transformação linear de  $\overleftrightarrow{\alpha}$  para  $\overleftrightarrow{\alpha}''$  por intermédio das matrizes de rotação:

$$\overleftrightarrow{\alpha}'' = R_y(\theta_1)R_z(\Phi_1)\langle \overleftrightarrow{\alpha} \rangle R_z^{-1}(\Phi_1)R_y^{-1}(\theta_1). \quad (2.111)$$

Se existem  $N$  idênticos cromóforos, as componentes do coeficiente de absorção da macromolécula são

$$\langle \alpha_{ij} \rangle = N \langle \alpha''_{ij} \rangle. \quad (2.112)$$

A média na equação 2.112 representa a média sobre as possíveis orientações da micela em relação ao diretor  $\vec{n}$ , caracterizado pelos ângulos  $\theta_1$  e  $\Phi_1$ . Para uma deformação uniaxial da micela, é evidente que o tensor do coeficiente de absorção do meio,  $\langle \alpha_{ij} \rangle$ , deve ser diagonal e uniforme para o ângulo  $\Phi_1$ . Desta forma, usando que  $\langle \cos^2\theta_1 \rangle = (2S_{micela} + 1)/3$ ,  $\langle \text{sen}^2\theta_1 \rangle =$

$(2 - 2S_{micela})/3$ ,  $\langle \text{sen}^2 \Phi_1 \rangle = \langle \cos^2 \Phi_1 \rangle = 1/2$  e  $\langle \text{sen} \Phi_1 \cos \Phi_1 \rangle = 0$ , obtêm-se:

$$\vec{\alpha} = N \begin{pmatrix} \alpha'_{\perp} + \frac{\Delta\alpha'}{3} (1 - S_a S_{micela}) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_{\perp} + \frac{\Delta\alpha'}{3} (1 - S_a S_{micela}) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'_{\perp} + \frac{\Delta\alpha'}{3} (1 + 2S_a S_{micela}) \end{pmatrix}, \quad (2.113)$$

onde  $S_{micela} = (3\langle \cos^2 \theta_1 \rangle - 1)/2$  é o parâmetro de ordem da micela, eixo  $\vec{a}$  com relação ao diretor  $\vec{n}$ , e  $S_a = (3\langle \cos^2 \theta_2 \rangle - 1)/2$  é o parâmetro de ordem do momento de dipolo  $\vec{\mu}$  em relação ao eixo micelar  $\vec{a}$ . Este último, por sua vez, coincide com a direção do eixo maior das moléculas anfífilas e, assim,  $S_a$  também representa o parâmetro de ordem da orientação das respectivas moléculas em relação ao eixo micelar longo.

Em espectrofotometria de luz polarizada, geralmente se escreve o resultado em termos da razão dicrónica,

$$R = \frac{\alpha_{\parallel}}{\alpha_{\perp}} = \frac{\alpha'_{\perp} + \frac{\Delta\alpha'}{3} (1 + 2S_a S_{micela})}{\alpha'_{\perp} + \frac{\Delta\alpha'}{3} (1 - S_a S_{micela})}. \quad (2.114)$$

Assumindo que o momento de dipolo não absorve luz polarizada perpendicular ao seu eixo ( $\alpha'_{\perp} = 0$ ), então a razão dicrónica assume a forma

$$R = \frac{1 + 2S_a S_{micela}}{1 - S_a S_{micela}} \quad \text{ou} \quad \frac{R - 1}{R + 2} = S_a S_{micela}. \quad (2.115)$$

O lado esquerdo desta equação pode ser reescrito em termos do parâmetro de ordem molecular  $S_{\mu}$ . Para isto, considera-se a Lei de Beer ( $A = \kappa c d$ ) para uma amostra uniaxial orientada, que passa a ser descrita por

$$A_{\parallel} = \kappa_{\parallel} c d \quad \text{e} \quad A_{\perp} = \kappa_{\perp} c d, \quad (2.116)$$

onde  $\kappa_{\parallel}$  e  $\kappa_{\perp}$  representam os coeficientes de absorção, e  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  as absorbâncias, para a radiação polarizada paralelamente e perpendicularmente a direção de orientação, respectivamente. Além disso, conforme visto na página 26, a absorção média deve ser proporcional ao  $\langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle$ , onde  $\theta_{\mu}$  é o ângulo entre o vetor campo elétrico da radiação incidente e o momento dipolar de transição.

Pela figura 2.8(a) é possível ver que

$$A_{\parallel} = C \langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle \quad \text{e} \quad A_{\perp} = C \langle \sin^2 \theta_{\mu} \cos^2 \phi_{\mu} \rangle. \quad (2.117)$$



Onde  $C$  é uma constante de proporcionalidade. Por causa da natureza uniaxial aqui considerada,  $\phi_\mu$  assume valores aleatórios, independentemente de  $\theta_\mu$ , e então

$$A_\perp = \frac{1}{2}C \langle \sin^2 \theta_\mu \rangle. \quad (2.118)$$

Somando as duas expressões obtêm-se que  $C$  é a absorbância para uma amostra orientada aleatoriamente, isto é,

$$C = A_\parallel + 2A_\perp = 3A_{iso}, \quad (2.119)$$

e, conseqüentemente, obtém-se

$$\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle = \frac{A_\parallel}{A_\parallel + 2A_\perp} = \frac{R}{R + 2}, \quad (2.120)$$

onde  $R$  é a razão dicróica. Por fim, usando a definição clássica do parâmetro de ordem  $S = (3\langle \cos^2 \theta - 1 \rangle) / 2$  é possível mostrar que

$$\boxed{S_\mu = \frac{R - 1}{R + 2} = \frac{A_\parallel - A_\perp}{A_{iso}} = \frac{LD}{A_{iso}} = LD^r}, \quad (2.121)$$

onde  $LD^r$  é a definição de dicróismo linear reduzido que é independente do caminho óptico e da concentração. Nesta equação o efeito do campo interno não é levado em conta, entretanto, é possível constatar que as equações (2.107) e (2.121) se equivalem quando  $n_\parallel = n_\perp$ .

É possível, por outro lado, expressar a orientação média do eixo do agregado ou da molécula<sup>2</sup>  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  em termos da orientação média  $\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle$  do dipolo de transição. No caso da molécula, assumi-se que o dipolo de transição possa ter qualquer orientação com relação ao eixo de simetria molecular. Diferentemente dos casos anteriores, aqui é escolhido um sistema de eixos conectados ao eixo do agregado (molécula)  $\vec{a}$  no qual este é fixo, enquanto o diretor  $\vec{n}$  e o dipolo de transição  $\vec{\mu}$  podem girar ao redor do referido eixo. Se o dipolo de transição está orientado com os ângulos  $\beta$ ,  $\Phi_\mu$  com respeito ao sistema de coordenadas  $XYZ$  (Figura 2.8(b)), e o campo elétrico incidente

<sup>2</sup>No caso da molécula, se admite como menor constituinte do meio a própria molécula.

é paralelo ao diretor  $\vec{n}$ . A relação entre  $\theta$  e  $\theta_\mu$  fica dado por

$$\cos \theta_\mu = \cos \theta \cos \beta + \text{sen} \theta \text{sen} \beta \cos \Phi_\mu. \quad (2.122)$$

Elevando ao quadrado a equação acima e tomando a média sobre  $\theta$  e  $\Phi_\mu$ , obtêm-se:

$$\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle \cos^2 \beta + \frac{1}{2} \langle \text{sen}^2 \theta \rangle \text{sen}^2 \beta, \quad (2.123)$$

onde  $\langle \text{sen}^2 \Phi_\mu \rangle = 1/2$ . Rearranjando a equação pode-se escrever

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle - (1/2) \text{sen}^2 \beta}{1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2 \beta}. \quad (2.124)$$

Usando a equação (2.120) é possível expressar o parâmetro de ordem do agregado (molécula) como [39, 40]:

$$S_{micela (molec)} = S(\beta, R) = \frac{R - 1}{(R + 2)(1 - (3/2) \text{sen}^2 \beta)}, \quad (2.125)$$

ou

$$S_{micela} = \frac{1}{(1 - (3/2) \text{sen}^2 \beta)} S_\mu. \quad (2.126)$$

Esta equação mostra que se  $\beta$  é zero, então  $S_{micela} = S_{molec} = S_\mu$  e, por outro lado, para  $\beta = Pi/2$  obtêm-se  $S_{micela} = S_{molec} = -2S_\mu$ .

A partir das equações (2.121) e (2.115), é possível escrever uma equação só em termos do parâmetro de ordem:

$$S_\mu = S_a S_{micela}. \quad (2.127)$$

Esta equação 2.127 descreve o parâmetro de ordem do momento do dipolo de transição  $S_\mu$  como uma função da ordem molecular (momento de transição) relativo ao agregado ( $S_a$ ) e como uma função do alinhamento macroscópico do agregado ( $S_{micelar}$ ) em relação ao diretor  $\mathbf{n}$ .

Se  $\theta_2$  é considerado o mesmo para todas as moléculas (momentos de dipolos de transição), isto é, não existem flutuações orientacionais das moléculas do agregado relativo ao eixo do agregado,

<sup>3</sup>Esta equação é derivada igualando duas formas equivalente do produto escalar entre  $\vec{n}$  e  $\vec{\mu}$ :

$$(\vec{n} \cdot \vec{\mu}) = \cos \theta_\mu = n_x \mu_x + n_y \mu_y + n_z \mu_z,$$

onde  $\vec{n} = \text{sen} \theta \hat{i} + \cos \theta \hat{k}$ ,

e  $\vec{\mu} = \text{sen} \beta \cos \Phi_\mu \hat{i} + \text{sen} \beta \text{sen} \Phi_\mu \hat{j} + \cos \beta \hat{k}$ , ( $\hat{i}$ ,  $\hat{j}$ ,  $\hat{k}$ , são versores unitários ao longo dos eixos  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , respectivamente).

então a equação 2.127 se torna

$$S_\mu = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) S_{micela}. \quad (2.128)$$

Note que esta equação (2.128) é a mesma equação (2.126) definida anteriormente, visto que  $\theta_2 \equiv \beta$ , conforme a figura 2.8. Além disso, ela é aplicável somente quando o momento de dipolo de transição coincide com o eixo de simetria da molécula anfifílica que constitui o agregado micelar, caso contrário, haveria de ser deduzida uma outra expressão que levasse em conta a não coincidência.

A quantidade  $S_\mu$  é facilmente calculada através da técnica de espectrofotometria de luz polarizada usando as equações (2.107) e (2.126). Para um sistema micelar, o ângulo  $\theta_2$  não é precisamente conhecido, neste caso é possível determinar somente um valor estimado para  $S_{micela}$ , ao assumir-se um valor para  $\theta_2$ , que será uma quantidade proporcional a  $S_\mu$ .

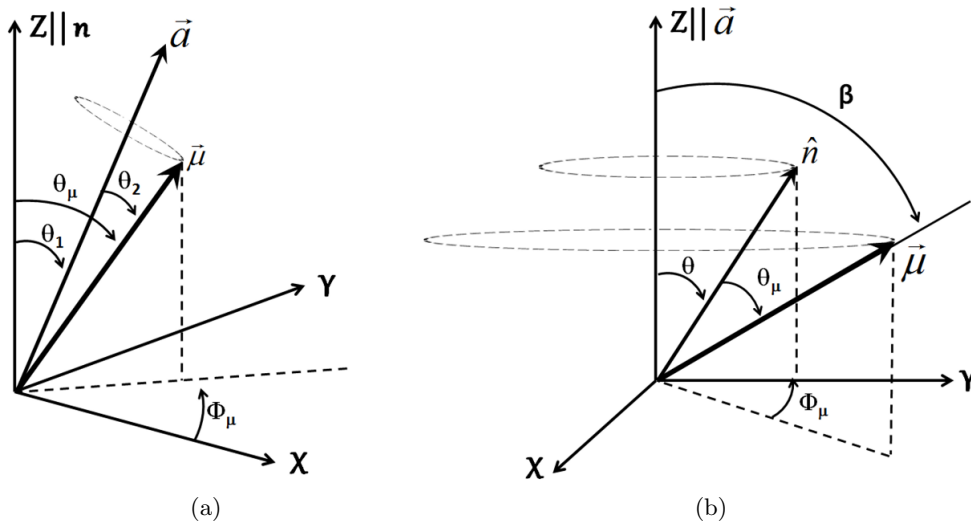


Figura 2.8: (a) Orientação do momento de dipolo de transição  $\vec{\mu}$  com respeito ao eixo longo da micela ( $\vec{a}$ ), com o conjunto de coordenadas  $XYZ$  fixado na amostra. O eixo  $Z$  é paralelo a direção de orientação da amostra. (b) Relação geométrica da radiação incidente num agregado prolato perfeitamente orientado ao longo do eixo  $Z$  com o momento de transição  $\vec{\mu}$  formando um ângulo  $\beta$  e  $\Phi_\mu$ . A direção de propagação da luz é o eixo  $Y$ ;  $\vec{E}$  é polarizado em um ângulo arbitrário  $\theta$ , paralelo ao diretor  $\vec{n}$ .  $\theta_\mu$  é o ângulo entre  $\vec{E}$  e  $\vec{\mu}$ , com  $\vec{E} \equiv \vec{n}$ .

## 2.8 Princípios da óptica não linear

Os fenômenos decorrentes da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria pertencem tanto ao domínio da óptica linear quanto não linear. Cabem ao regime linear todas as respostas ópticas que independem da intensidade do campo eletromagnético. Por outro lado, pertencem ao domínio não linear todos os fenômenos dependentes da intensidade, que ocorrem com intensidades superiores à primeira. No entanto, a óptica não linear se preocupa em compreender o comportamento da interação da luz com a matéria, quando a resposta é uma função do campo eletromagnético aplicado.

O princípio da óptica não linear teve início em 1875 com a publicação das observações experimentais de J. Kerr [17], ao evidenciar que substâncias isotrópicas transparentes se podiam tornar birrefringentes quando submetidas a um campo elétrico intenso, sendo o grau de birrefringência induzida diretamente proporcional a intensidade do campo elétrico aplicado. Este fenômeno ficou conhecido como o efeito eletro-óptico ou efeito Kerr.

Após quase um século da observação do efeito Kerr, os fenômenos da óptica não linear ficaram limitados e sem grandes avanços. Todavia, é plausível prever que a perturbação induzida no meio através de um feixe luminoso de intensidade elevada desencadeie também efeitos não lineares apreciáveis. Dentro deste contexto, as observações de tais efeitos só foram possíveis após o surgimento dos primeiros lasers em 1960 [41], pois somente a alta intensidade da radiação proveniente de um laser é capaz de modificar as propriedades ópticas dos materiais de maneira não linear. A geração do segundo harmônico, observado por Franken e colaboradores [42] em 1961, foi o primeiro efeito não linear decorrente da interação de um feixe laser com a matéria. Após esta observação, muitos outros fenômenos não lineares foram sendo descobertos numa grande diversidade de materiais, incluindo meios orgânicos, polímeros, cristais líquidos etc.

A luz, ao interagir num material transparente, induz uma perturbação na nuvem eletrônica devido à força exercida pelo campo eletromagnético oscilante. Fontes convencionais de luz emitem radiação eletromagnética demasiadamente fraca em relação aos campos interatômicos. Deste modo, a maior resposta a este estímulo deve-se aos elétrons de valência, cujas cargas comportam-se como osciladores harmônicos. Em resposta a esta pequena perturbação, é induzida no meio uma polarização  $\vec{P}$  oscilante em fase com o campo elétrico  $\vec{E}$  e possui um comportamento linear como uma função da amplitude do campo elétrico. Matematicamente denota-se esta relação linear por  $\vec{P} = \varepsilon_o \chi \vec{E}$ , com  $\varepsilon_o \chi$  sendo a constante de proporcionalidade.

No outro extremo, onde a radiação é muito intensa comparado com os campos interatômicos, a polarização deve saturar, ou seja, não deve aumentar indefinidamente com a amplitude do campo elétrico de maneira linear. Em consequência,  $\vec{P}$  deixa de oscilar em fase com o campo elétrico e as cargas do meio comportam-se como osciladores não-harmônicos. Essa perturbação é responsável pelo surgimento de efeitos não lineares, onde a contribuição não linear é apenas um desvio do seu comportamento linear. Os desvios podem ser decorrentes de vários mecanismos ou processos físicos, e a origem de cada um possui um tempo de resposta característico, isto é, depende do tempo de duração do pulso de luz. Por exemplo [43, 44]:

**Polarização eletrônica** — ocorre quando o campo elétrico óptico induz distorções na distribuição eletrônica (nuvem eletrônica) do átomo ou molécula. Como resultado, o índice de refração varia em razão da mudança na polarização eletrônica. Microscopicamente, esta mudança está relacionada com a mudança na polarizabilidade molecular da partícula. Este mecanismo é praticamente instantâneo, ou seja, ocorre em regime denominado ultrarrápido, sendo da ordem de fentossegundos.

**Orientação ou reorientação molecular** — ocorre em meios líquidos constituídos de moléculas anisométricas (isto é, que possuem uma polarizabilidade linear anisotrópica). Sob influência de um feixe intenso, a molécula sofre um torque alinhando o seu eixo de maior polarizabilidade na direção do campo aplicado. Assim, a polarizabilidade do meio muda e, com este, o índice de refração. A resposta deste processo é da ordem de picossegundos.

**Eletrostricção** — é dado pela variação no índice de refração causado pela distribuição de intensidade do campo elétrico do laser, o gradiente do campo elétrico gera uma força sobre as moléculas e há um deslocamento das mesmas para regiões de maior intensidade ocasionando uma variação na densidade do meio. O tempo de resposta é de nanossegundos.

**Absorção saturada** — ocorre quando os elétrons originalmente estão em um estado fundamental e são excitados para um estado de energia superior pela absorção do fóton, em uma taxa tal que não há tempo suficiente para eles decaírem ao estado fundamental. Quando a população nos estados excitados satura, ocorre uma redução na absorção de um feixe de luz de alta intensidade. Este processo é chamado de absorção saturada e seu tempo de resposta é de  $10^{-8}$  s. Esta redistribuição de população do estado fundamental

para o excitado resulta na mudança do índice de refração, desde que este é determinado principalmente por moléculas no estado fundamental.

**Fotorefrativo** — é a mudança no índice de refração de um meio óptico que resulta da redistribuição ou transporte de elétrons induzido opticamente, devido aos portadores de cargas livres. O tempo de resposta é muito lento, sendo da ordem de  $10^{-1}$  s.

**Térmico** — tem origem quando a radiação eletromagnética é absorvida pela matéria e sofre um aquecimento, isto ocorre quando a energia oriunda dos estados eletrônicos excitados pela absorção, sejam liberados por uma série de transições não-radioativas enquanto o átomo ou a molécula retorna para o seu estado fundamental. Este aquecimento muda a temperatura do meio e, conseqüentemente, ocorre uma mudança em todas as propriedades que dela dependem, como a variação dos parâmetros termodinâmicos ou ópticos, por exemplo, o índice de refração.

Na tabela 2.1, está sintetizada os valores típicos da magnitude de  $n_2$  referente aos mecanismos mencionados e o tempo característico dos mesmos.

Tabela 2.1: Mecanismo dos fenômenos de interação não linear da luz com a matéria e tempos de resposta característicos [43].

Mecanismo	$n_2$ ( $cm^2/W$ )	$\chi^{(3)}$ ( $m^2/V^2$ )	Tempo de resposta (s)
Polarização eletrônica	$10^{-16}$	$10^{-22}$	$10^{-15}$
Reorientação molecular	$10^{-14}$	$10^{-20}$	$10^{-12}$
Eletrostricção	$10^{-14}$	$10^{-20}$	$10^{-9}$
Absorção atômica saturada	$10^{-10}$	$10^{-16}$	$10^{-8}$
Efeitos térmicos	$10^{-6}$	$10^{-12}$	$10^{-3}$
Efeito fotorefrativo	(grande)	grande	(dependente da intensidade)

Pela tabela, observa-se que o efeito térmico é o mecanismo óptico não linear dominante e prevalece para um tempo de resposta na escala de milissegundos. Diversas técnicas experimentais, dentre elas a espectroscopia fototérmica e Z-scan, têm sido utilizadas para estudar respostas não lineares e parâmetros térmicos da amostra, tais como, o coeficiente termo-óptico, condutividade térmica e difusividade térmica. O primeiro parâmetro mencionado está associado à variação do índice de refração com a temperatura, o segundo em governar a transferência de energia dentro do material e o último caracteriza a condução de calor em regime não estacionário.

É baseado nesta escala de tempo que sucederam as investigações via técnica de Z-scan, obtendo como resultado as respostas ópticas não lineares de origem térmica das fases  $N_C$  e  $N$ .

## 2.9 Equação de onda não linear

A incidência de um feixe laser de alta intensidade induz uma polarização não harmônica. Os termos não lineares de  $\vec{P}$  agem como fontes, modificando os campos ópticos de forma não linear. Segundo Mendonça e colaboradores [45], um processo óptico não linear é constituído em duas etapas: a primeira é governada pelas relações constitutivas do meio, eq.(2.1), e a segunda pelas equações de Maxwell, eq.(2.2).

No regime de altas intensidades da radiação eletromagnética, isto é, da ordem dos campos interatômicos, a relação entre a polarização e o campo elétrico é não linear, isto quer dizer que a susceptibilidade é uma função do campo elétrico dado pela relação:

$$\vec{P} = \varepsilon_o \overleftrightarrow{\chi}(\vec{E})\vec{E},$$

onde a contribuição não linear da polarização é apenas um desvio do seu comportamento linear. Em geral, esta resposta não linear pode ser expressa escrevendo a polarização como uma expansão em série de potências do campo elétrico da radiação óptica [26, 44]:

$$\begin{aligned} P_i &= \left[ \varepsilon_o \chi_{ij}^{(1)} E_j \right] + \varepsilon_o \left[ \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right] \\ &= \left[ \left( \vec{P}_L \right)_i \right] + \left[ \left( \vec{P}_{NL} \right)_i \right], \end{aligned} \quad (2.129)$$

com a soma subentendido sobre os índices repetidos, o índice  $i$  é a  $i$ -ésima coordenada cartesiana ( $i = x, y, z$ ),  $\vec{P}_L$  e  $\vec{P}_{NL}$  são a polarização linear e não linear, respectivamente. A grandeza  $\chi^{(m)}$  representa o tensor de susceptibilidade de  $m$ -ésima ordem que define o grau de não linearidade da resposta do meio ao campo.

Dependendo da resposta óptica de interesse, a polarização pode conter apenas os termos necessários e a solução das equações de Maxwell fica simplificada, por exemplo, as respostas ópticas lineares, tais como o índice de refração, absorção e birrefringência, dependem apenas do primeiro termo da série para descrever a interação linear da luz com o material.

A susceptibilidade não linear de segunda ordem  $\chi^{(2)}$  é responsável por diversos fenômenos [43], dentre eles, a geração de soma de frequências, a geração de diferença de frequências, geração do segundo harmônico, efeito eletro-óptico ou efeito Pockels. A resposta de meios que possuem simetria de inversão (centro-simétricos) para um campo externo é dada por  $\vec{P}(-\vec{E}) = -\vec{P}(\vec{E})$ . Esta relação mostra que a polarização induzida é oposta e possui igual magnitude quando o

campo é invertido. Então, frente a uma inversão do sistema de coordenadas ( $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ), os vetores  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  devem mudar o sinal ao passo que  $\chi^{(m)}$  não, pelo fato deste ser uma resposta do meio e ser invariante pela centro-simetria do mesmo. Neste caso, para satisfazer à relação todos os termos com  $m$  par devem ser nulos. Consequentemente, os termos pares tem valores não nulos somente para meios sem simetria de inversão ou não centro-simétricos .

Os efeitos não lineares de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  podem ser observados independentemente se o meio é ou não centro-simétrico. Estes efeitos incluem a geração do terceiro harmônico, auto modulação de fase, efeito kerr óptico, absorção não linear etc. Efeitos de ordem superior a  $\chi^{(3)}$  são difíceis de ser observados, a menos que se explore uma ressonância do material, onde os efeitos de alta ordem podem tornar-se evidentes.

Na presença de efeitos não lineares, a equação de onda (eq.(2.3)) inicialmente escrita para um meio isotrópico, sem perda e dispersão, pode ser reescrita explicitando o termo não linear da polarização:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_o c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}}{\partial t^2}, \quad (2.130)$$

onde  $n_0^2 = \varepsilon/\varepsilon_o$  é o usual índice de refração linear, até então denotado por  $n$ .  $\vec{P}_{NL}$  é o termo de fonte associado a resposta não linear dirigida pelo campo elétrico  $\vec{E}$  e é responsável pela não linearidade da equação de onda, em razão de sua dependência com  $|\vec{E}|^2$ .

Em geral, em processos ópticos não lineares podem existir várias ondas de mesma frequência (degeneradas) ou de diferentes frequências (não degeneradas) se propagando no meio. Entretanto, se o meio é dispersivo, devemos considerar cada componente de frequência do campo separadamente. Desta forma, o campo elétrico e a polarização devem ser escritos usando o princípio de superposição [43]:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + c.c. \quad (2.131a)$$

$$\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + c.c. \quad (2.131b)$$

As expressões acima quando substituídas na eq.(2.130), obtêm-se uma equação de onda que é válida para cada componente de frequência do campo em um meio óptico não linear:

$$\nabla^2 \vec{E}_n - \frac{\varepsilon_o(\omega_n)}{\varepsilon_o c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_n}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_o c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_n^{NL}}{\partial t^2}. \quad (2.132)$$

Na óptica não linear, uma grande diversidade de fenômenos podem ser descritos fazendo



algumas considerações e/ou aproximações [43, 44], o que simplifica a equação de onda, eq.(2.130) ou eq.(2.132), e a torna linear, permitindo, assim, resolvê-la por métodos usuais. Em geral, uma forma de resolvê-la é usar a aproximação da amplitude variando lentamente (do inglês SVAA — *Slowly Varying Amplitude Approximation*), também conhecido como aproximação do envelope variando lentamente (do inglês SVEA — *Slowly Varying Envelope Approximation*), o qual incorpora informações sobre a amplitude e a fase da onda. Na aproximação SVEA, assume-se que a magnitude e a fase da amplitude de onda variam lentamente no espaço e no tempo sobre um comprimento de onda e um período respectivamente, isto significa que as mudanças significativas na amplitude e na fase só terão grandes proporções para distâncias macroscópicas.

Como neste trabalho estamos interessados nos processos ópticos não lineares de terceira ordem, em particular o índice de refração não linear  $n_2$ , então, dentro deste contexto, toda descrição adiante será simplificada considerando o caso mais simples de uma onda monocromática se propagando em um meio não linear de terceira ordem, centro-simétrico e isotrópico.

### 2.9.1 Índice de refração e absorção não lineares

A interação da luz com a matéria inclui tanto efeitos lineares quanto os não lineares. Embora os efeitos não lineares são fracamente perceptíveis, eles podem se tornar dominantes nas proximidades de ressonância óptica ou quando a luz incidente é proveniente de um feixe laser de alta intensidade. Neste caso, o comportamento óptico de muitos materiais desviam do comportamento linear encontrados nas leis de Snell e Beer, isto é, em geral o índice de refração  $n$  e o coeficiente de absorção  $\alpha$  tornam-se dependentes da intensidade  $I$  [46]:

$$n(I) = n_0 + \bar{n}_2 |\vec{E}|^2 = n_0 + n_2 I, \quad (2.133a)$$

$$\alpha(I) = \alpha_o + \beta I, \quad (2.133b)$$

onde  $n_2$  (ou  $\bar{n}_2$ ) e  $\beta$  são os parâmetros não lineares, índice de refração e coeficiente de absorção, respectivamente, escritos no sistema internacional de unidades (SI).

Para ilustrarmos a origem dos termos não lineares,  $n_2$  e  $\beta$ , vamos considerar o caso mais

simples em que o campo elétrico é monocromático e polarizado, podendo ser escrito como:

$$\vec{E}(z, t) = \frac{1}{2} \hat{i} [E(z, t)e^{i\omega t} + c.c.]. \quad (2.134)$$

A expressão acima quando substituída em  $\vec{P}_{NL} = \varepsilon_o \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E}$ , obtêm-se:

$$\vec{P}(z, t) = \varepsilon_o \chi^{(3)} |\vec{E}(z, t)|^2 \left[ \frac{3}{4} \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t) \right] \vec{E}(z, t), \quad (2.135)$$

onde  $\chi^{(3)}$  toma a forma de uma constante devido ao meio ser isotrópico. A eq.(2.135) traz resultados interessantes, onde se observa o surgimento de novas frequências, neste caso, a geração do terceiro harmônico ( $3\omega$ ) e a frequência  $\omega$ , que introduz as contribuições não lineares para o índice de refração e para a absorção. Assim, podemos dizer que em materiais que possuem estrutura centro-simétrica e o termo não linear mais importante é o de terceira ordem, relacionado com a frequência  $\omega$ , a polarização total induzida pelo campo pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \varepsilon_o \left( \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\vec{E}|^2 \right) \vec{E}. \quad (2.136)$$

Para obter a equação de onda na aproximação de que a amplitude da onda varia lentamente, torna-se conveniente reescrever a eq.(2.130) no domínio da frequência usando a eq.(2.136), assim obtemos

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) - K_e(\omega) k_o^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0, \quad (2.137)$$

onde  $k_o = \omega/c$  e  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$  é a transformada de Fourier de  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ , definida por

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, t) e^{i\omega t} dt, \quad (2.138)$$

e  $K_e = \varepsilon/\varepsilon_o$  é a permissividade dielétrica, dada por:

$$\begin{aligned} K_e(\omega) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} &= 1 + \chi^{(1)}(\omega) + \frac{3}{4} \chi^{(3)}(\omega) |\vec{E}|^2 \\ &= 1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{2} \frac{\chi^{(3)}}{n_o c \varepsilon_o} I, \end{aligned} \quad (2.139)$$

onde  $\chi^{(1)}(\omega)$  e  $\chi^{(3)}(\omega)$  são, respectivamente, a transformada de Fourier de  $\chi^{(1)}(t)$  e  $\chi^{(3)}(t)$ .  $I$  é

a intensidade da radiação eletromagnética definida como:

$$I = \frac{n_0 c \varepsilon_0}{2} |\vec{E}|^2. \quad (2.140)$$

No regime da óptica linear, a constante dielétrica é independente da intensidade, isto é, pode-se demonstrar que  $K_e = (n_0 + i\alpha_o/2k_o)^2$  através das eqs. (2.39), (2.40) e da expressão  $\tilde{K} = \frac{\omega}{c} \tilde{n}$ , onde aqui estamos considerando  $n$  linear como  $n_0$ . Contudo, é possível generalizá-la para o regime não linear, onde  $K_e$  se torna dependente da intensidade:

$$K_e = \left( n + i \frac{\alpha}{2k_o} \right)^2, \quad (2.141)$$

e como a susceptibilidade é em geral uma entidade complexa, esta pode ser separada em uma parte real e outra imaginária:

$$\chi^{(1)} = \chi_{Re}^{(1)} + i\chi_{Im}^{(1)}, \quad (2.142a)$$

$$\chi^{(3)} = \chi_{Re}^{(3)} + i\chi_{Im}^{(3)}. \quad (2.142b)$$

Substituindo a equação (2.133) em (2.141) e (2.142) em (2.139) e comparando-as, obtém-se as seguintes equações:

$$n_0^2 - \frac{\alpha_o^2}{4k_o^2} = 1 + \chi_{Re}^{(1)}, \quad (2.143a)$$

$$\frac{n_0 \alpha_o}{k_o} = \chi_{Im}^{(1)}, \quad (2.143b)$$

$$2n_2 n_0 + \frac{\alpha_o \beta}{2k_o^2}, = \frac{3}{2n_0 c \varepsilon_0} \chi_{Re}^{(3)}, \quad (2.143c)$$

$$\frac{n_0 \beta + \alpha_o n_2}{k_o} = \frac{3}{2n_0 c \varepsilon_0} \chi_{Im}^{(3)}. \quad (2.143d)$$

As duas primeiras equações (2.143a) e (2.143b) descrevem os parâmetros lineares: índice de refração e absorção. Elas não podem ser mais simplificadas se a frequência estiver muito próxima da ressonância. Caso contrário, longe da ressonância o índice de refração é  $n_0 = \left(1 + \chi_{Re}^{(1)}\right)^{1/2}$ . A terceira equação (2.143c) e a quarta (2.143d) descrevem o índice de refração não linear e a absorção não linear. Como o termo de absorção não linear é explorado geralmente longe da ressonância da absorção linear, assim  $\alpha_o \approx 0$  e, conseqüentemente,  $\gamma$  e  $\beta$  tornam-se diretamente

proporcionais a parte real e imaginária da susceptibilidade de terceira ordem:

$$n_2 = \frac{3}{4 n_0^2 c \varepsilon_0} \chi_{Re}^{(3)}, \quad (2.144)$$

$$\beta = \frac{3\omega}{2 n_0^2 c^2 \varepsilon_0} \chi_{Im}^{(3)}. \quad (2.145)$$

A mudança no índice de refração induzida num meio não linear de terceira ordem em resposta a intensidade da radiação eletromagnética,  $\Delta n = n_2 I$ , é conhecida por efeito Kerr óptico devido a sua similaridade com o efeito Kerr eletro-óptico. O efeito Kerr óptico é um efeito auto induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda. Em outras palavras, uma radiação eletromagnética perturba o meio produzindo um índice de refração variável e este, por sua vez, afeta a sua própria forma propagação. Uma consequência direta do efeito Kerr óptico é o surgimento de efeitos ópticos não lineares de auto modulação de fase e autofocalização. Meios materiais que apresentam este comportamento são denominados como meios do tipo Kerr.

### 2.9.2 Efeito de autofocalização e autodesfocalização

O efeito de autofocalização ou autodesfocalização da luz é um processo óptico não linear observado em materiais que exibem o efeito Kerr óptico, devido a mudança induzida no índice de refração ( $\Delta n$ ) quando eles são submetidos à intensa radiação eletromagnética. Esta modificação de  $\Delta n$  pode ocorrer devido a origens distintas (por exemplo, eletrônica, térmica e etc.), e é responsável por diversos efeitos ópticos não lineares, dentre eles, a autofocalização e autodesfocalização. Esse efeito é resultado da distorção da frente de onda do feixe provocada pelo mesmo durante sua propagação dentro do material.

Uma forma simples de compreender esse fenômeno, é considerar um feixe laser com perfil de intensidade gaussiano (por exemplo:  $I = I_0 e^{-r^2/w^2}$ , onde  $r$  é a coordenada radial do feixe e  $w$  o raio do perfil transversal do feixe.) se propagando em um meio Kerr, no qual o índice de refração é dado por

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad \text{ou} \quad n(r) = n_0 + n_2 I_0 e^{-r^2/w^2},$$

onde  $n_2 I$  é a mudança induzida no índice de refração para o caso eletrônico e, para o caso

térmico,  $\Delta n$  será igual a  $\frac{dn}{dT}\Delta T$ .

Uma consequência a este perfil de intensidade é o material apresentar uma distribuição espacial não uniforme do índice de refração e, conseqüentemente, fará com que o feixe tenha sua velocidade de propagação,  $v = c/n(I)$ , alterada dependendo da posição em relação ao centro do feixe. Então, quanto maior for  $n(I)$  menor será a velocidade de propagação e quanto menor for  $n(I)$  maior será esta velocidade. Isto significa que o perfil espacial do feixe fica progressivamente mais distorcido na medida em que se propaga no meio, conforme mostra a figura 2.9.

Para uma amostra que apresente  $\Delta n$  positivo ( $n_2$  ou  $dn/dT$  do material é positivo), o índice de refração do material será maior no centro do feixe do que nas periferias (bordas) e, portanto, o feixe viajará com uma velocidade variável seguindo o perfil de intensidade transversal do feixe, sendo a velocidade mínima no centro e máxima nas bordas. Como consequência, o material produz uma distorção na frente de fase do feixe incidente e o mesmo emerge do material com um perfil convergente. Em outras palavras, o meio atua como uma lente positiva, ou seja, convergente, como podemos ver na figura<sup>4</sup> 2.9(a). A este efeito dá-se o nome de autofocalização.

De maneira oposta, se  $\Delta n$  for negativo, ocorrerá o efeito inverso. O material atuará como se fosse uma lente divergente e induzirá uma distorção de fase que fará o feixe emergir de forma divergente. Este efeito é conhecido por autodesfocalização e está representado na figura 2.9(b).

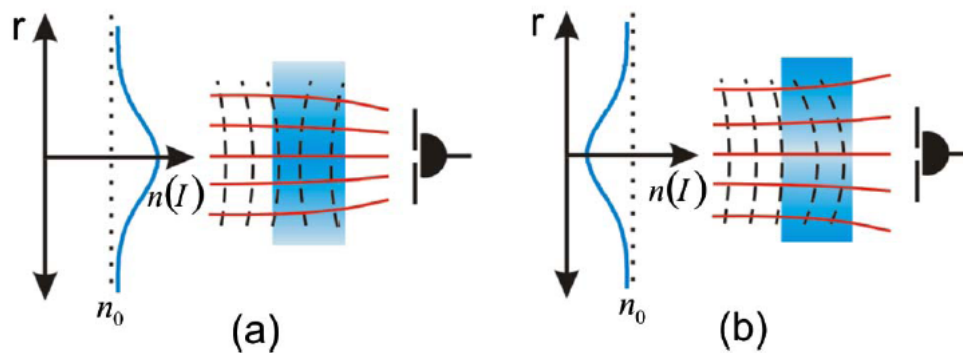


Figura 2.9: Ilustração do efeito positivo (a) e negativo (b) no incremento do índice de refração não linear. Positivo incremento (a) no índice de refração resulta na autofocalização de um feixe gaussiano, enquanto um incremento negativo (b) induz a autodesfocalização.

Além do efeito de autofocalização ou autodesfocalização existem também inúmeros outros fenômenos de auto-ação, tais como, auto-aprisionamento, propagação de sóliton espacial, automodulação de fase, etc. Outra maneira de entender ambos os efeitos é olhar diretamente para a mudança no perfil espacial de um feixe óptico durante sua propagação. Para isto, parte-se

<sup>4</sup>Disponível na referência [47]

da equação de onda no domínio espacial (2.130) e assume que o campo elétrico  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  pode ser escrito da seguinte forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{E}}(\vec{r})e^{i(kz - \omega t)}, \quad (2.146)$$

com  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})$  representando uma amplitude de variação lenta. Substituindo na equação (2.130) a dependência do índice de refração com a intensidade e a eq.(2.146) e, na sequência, utilizando-se a aproximação SVEA se obtém

$$i\frac{\partial \vec{\mathcal{E}}(\vec{r})}{\partial z} = -\frac{1}{2k}\nabla_T^2 \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) - \frac{n_2 k |\vec{\mathcal{E}}|^2}{n_o} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}), \quad (2.147)$$

onde  $k = \omega n_o/c$  e  $\nabla_T^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$  é o Laplaciano transversal. O primeiro termo à direita do sinal da igualdade da eq.(2.147) relaciona-se à difração que atua sobre o perfil espacial do feixe [43], e o segundo termo é responsável pela mudança no índice de refração do meio (não linearidade óptica).

Quando não existe o efeito de difração em um meio Kerr positivo,  $n_2 > 0$ , o feixe luz continuará a convergir à medida que se propaga dentro do meio, cooperando para o aumento da intensidade, até chegar ao ponto de resultar dano óptico do material [48].

Olhando agora para a equação (2.147), observa-se que existe uma competição entre os efeitos de difração e não linearidade do meio durante a propagação do feixe. O primeiro efeito está relacionado com o alargamento do feixe, enquanto o segundo pode contribuir ou se opor ao efeito da difração, levando a autodesfocalização ( $n_2 < 0$ ) ou autofocalização ( $n_2 > 0$ ), respectivamente.

Para  $n_2$  positivo, observa-se que o alargamento do feixe devido à difração pode ser compensado pela refração não linear, levando com isto a autofocalização do feixe óptico. Neste caso, a secção transversal do feixe é reduzida à medida que se propaga dentro do material. Em contrapartida, o efeito de difração cresce à medida que o diâmetro do feixe se estreita pela ação da autofocalização. Logo, em um determinado momento deve existir um balanço exato entre ambos os efeitos, quando isto acontece o diâmetro do feixe se mantém o mesmo e ocorre o efeito de auto-aprisionamento do feixe de luz [43]. Agora, se o efeito de alargamento do feixe devido à difração for compensado pela refração não linear, o efeito de autofocalização predomina e o feixe continuará a autofocalizar para um diâmetro cada vez menor com sua propagação dentro do material. Por outro lado, se o efeito de difração predominar sobre o feixe autofocalizado, o feixe atingirá um diâmetro mínimo e depois será difratado, ocorrendo o efeito de autodesfocalização.

Para meios materiais que apresentam uma não linearidade negativa ( $n_2 < 0$ ), ocorrerá

apenas a autodesfocalização, visto que esta não linearidade se sobrepõe ao efeito da difração, o intensificando ainda mais.

Os efeitos de autoação discutidos nesta seção são empregados, na técnica de varredura-Z, para medidas do índice de refração não linear do material. Os detalhes desta técnica será abordada adiante. Se o mecanismo que os origina é o efeito Kerr óptico, a lente induzida é chamada de lente do tipo Kerr, se o efeito é térmico a lente induzida é denominada como lente térmica.

### 2.9.3 Automodulação de fase

Uma consequência da dependência do índice de refração com a intensidade do campo elétrico é o efeito de auto modulação de fase. Este efeito está associado à mudança de fase não linear adquirida por uma onda ao propagar-se num meio do tipo Kerr. A diferença de fase adquirida pela onda ao atravessar um meio de espessura  $L$  pode ser obtida através da eq.(2.147). Para  $L$  pequeno, o efeito de difração pode ser desprezado e a solução é dada por:

$$\Delta\phi_{NL}(\vec{r}, I) = k_o n_2 L I \quad (2.148)$$

onde  $\vec{r}$  é a coordenada transversa a  $z$ . Pela equação acima, pode-se dizer que a fase da onda em dada posição radial é modulada pela própria intensidade do feixe ou pela potência do mesmo, pois a intensidade é dada pela razão potência ( $P$ ) por área ( $A$ ). Uma consequência direta da auto modulação de fase são os efeitos descritos na seção anterior.

A auto modulação é usada em aplicações onde a luz controla luz [45]. Para maximizar o efeito,  $L$  deve ser grande e  $A$  pequeno. Estas condições são conseguidas em guias de onda ópticos. Materiais com  $n_2$  grande podem ser usados em guias da ordem de centímetros para conseguir uma mudança de fase de  $\pi$  com poucos mW de potência .

## 2.10 Técnica de varredura-Z (Z-scan)

### 2.10.1 Introdução

A não linearidade óptica de terceira ordem ou do tipo Kerr de um meio material pode ser determinada por várias técnicas experimentais, dentre elas a interferometria não linear, mistura de ondas e o método de distorção do feixe [49]. Tais métodos são extremamente sensíveis, no entanto, exigem de um aparato experimental relativamente complexo. Por outro lado, existe

uma técnica que apresenta simplicidade experimental com alto nível de sensibilidade comparada com outros métodos e sem necessidade de ajustes teóricos complexos, denominada de Z-scan ou varredura-Z, técnica esta proposta em 1989 por Sheik-Bahae e colaboradores [50]. Esta permite determinar tanto o sinal quanto a magnitude do índice de refração não linear e da absorção não linear, relacionados com a parte real e imaginária da susceptibilidade de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ .

A varredura-Z é baseada na distorção espacial do feixe induzido (variação de fase da onda) ao passar no interior de um meio não linear. Numa medida experimental de Z-scan, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura (íris) localizada num campo longínquo em relação à amostra, quando esta é transladada varrendo uma região localizada em torno do plano focal de uma lente convergente.

Esta técnica, desde seu surgimento vem sofrendo modificações ao longo do tempo tanto em seu arranjo experimental quanto com a introdução de novos modelos teóricos, com objetivo de melhorar a sensibilidade da técnica quanto à possibilidade de poder determinar outros parâmetros do meio, por exemplo, a difusividade térmica. Algumas das modificações acarretaram em novas denominações: Varredura-Z resolvida no tempo ou em frequência e varredura-Z por reflexão.

### 2.10.2 Descrição da técnica de Z-scan

A técnica de Z-scan consiste na utilização de um feixe gaussiano gerado por um laser contínuo ou pulsado, que é focalizado através de uma lente em uma região do espaço ao longo do eixo  $z$ . Neste mesmo eixo de propagação  $z$ , uma amostra é transladada passando pelo plano focal da referida lente, como mostra a figura 2.10. A movimentação da amostra ao redor da posição focal está sujeita a diferentes intensidades, podendo induzir ou não um efeito não linear. Em um campo distante da amostra, é posicionado um fotodetector e a sua frente uma íris para detectar sutis distorções de fase induzidas pela amostra no perfil do feixe.

Segundo Sheik-Bahae e colaboradores [50, 51], esta mudança é relacionada com o efeito refrativo, no entanto, medidas do índice de refração não linear estão relacionadas com a íris, e a remoção desta torna insensível os efeito refrativo. Assim, com a remoção da íris e colimação de todo feixe transmitido pela amostra, a técnica de varredura-Z fica sensível às medidas de absorção não linear.

Durante uma medida de Z-scan, muitos efeitos indesejáveis estão presentes, por exemplo, flutuações na potência do laser e também efeitos lineares, como inomogeneidades na amostra



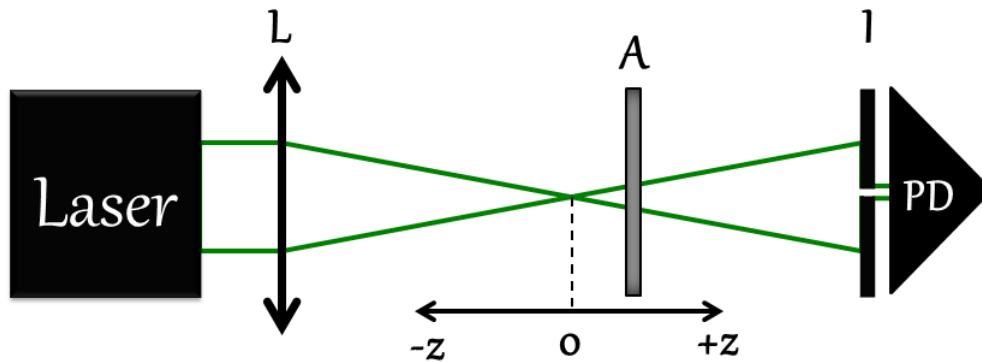


Figura 2.10: Aparato experimental da técnica de Z-scan reportado por Sheik-Bahae. O símbolo  $L$  se refere a Lente;  $A$  amostra;  $I$  íris;  $PD$  fotodetector e  $z$  corresponde a direção do eixo de propagação do feixe e translação da amostra.

e/ou irregularidades na superfície do porta amostra, fatores que podem afetar a fase da frente de onda de forma independente da intensidade, à medida que a amostra se desloca. Os efeitos lineares podem ser eliminados tomando-se a razão entre a potência transmitida quando a amostra localiza-se numa posição  $P(z)$  com a potência transmitida com a amostra numa posição longe do foco. Esta razão é denominada de transmitância normalizada e denotada por

$$T_N(z) = \frac{P(z)}{P(z = \infty)}. \quad (2.149)$$

A fim de exemplificar, considere um meio do tipo Kerr com uma não linearidade positiva ( $n_2 > 0$ ). No instante inicial, a amostra está distante do foco,  $z \ll 0$ , região onde a intensidade do feixe é baixa e os efeitos não lineares são negligenciáveis, então  $T_N(z) \cong 1$ . Transladando a amostra em direção ao foco, a intensidade aumenta continuamente e, conseqüentemente, a amostra induz um efeito de lente devido a automodulação de fase. Para  $n_2 > 0$  ( $n_2 < 0$ ) o efeito lente é do tipo convergente (divergente). A figura 2.11 (a) ilustra a amostra numa posição ( $z < 0$ ), nesta região a amostra colima o feixe antes do ponto focal  $z = 0$ , com isto o efeito de difração ocorre antes do foco e o feixe chega no detector mais disperso, reduzindo o sinal da transmitância no fotodetector e produzindo o vale na curva da  $T_N$ . Quando a amostra está muito próxima do foco ( $z = 0$ ), esta se comporta como uma lente fina colocada no foco de outra lente, assim as mudanças no feixe são desprezíveis, fig. 2.11 (b). Afastando a amostra da posição focal para  $z > 0$ , lado direito do plano focal, o efeito de lente começa a ganhar proporções e torna a colimar o feixe. Mas, desta vez, a quantidade de luz que chega ao fotodetector é aumentada e a transmitância adquire um máximo numa determinada posição, fig. 2.11 (c). A partir desta

posição, a magnitude do efeito lente diminui através da redução na intensidade do feixe sobre a amostra à medida que se afasta. Para finalizar a varredura, a amostra é levada até um campo distante do foco ( $z \gg 0$ ) onde os efeitos não lineares tornam-se desprezíveis e a transmitância retorna ao seu valor inicial. O resultado desta medida é a curva da transmitância normalizada em função da posição, fig. 2.11 (d). Esta curva é conhecida como assinatura “Z-scan”, ela contém toda informação a respeito do meio.

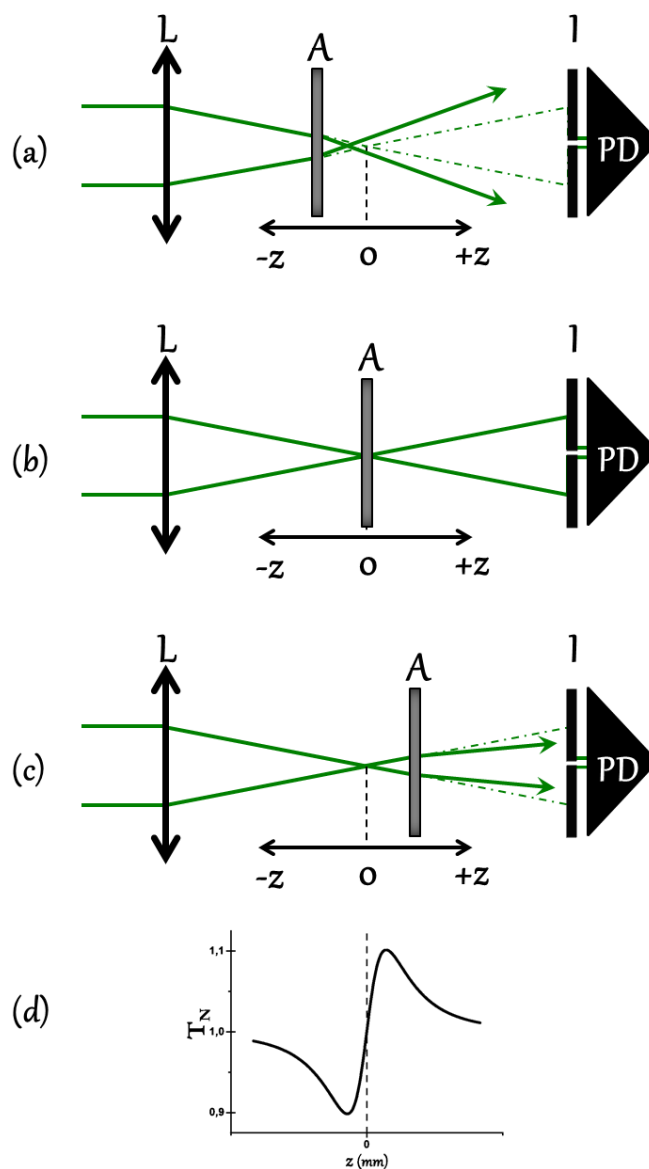


Figura 2.11: Efeito de lente convergente precedente da técnica de z-scan para uma amostra não linear com  $n_2 > 0$ . Em (a) a amostra está numa região pré-focal,  $z < 0$ , o qual induz uma redução na transmitância normalizada pela expansão do feixe na posição do fotodetector; (b) Encontra-se sobre o plano focal,  $z = 0$ , os efeitos não lineares são desprezíveis por amostra se comportar como uma lente fina; (c) A amostra está numa região pós-focal,  $z > 0$ , a transmitância normalizada aumenta pela colimação do feixe na posição do fotodetector e em (d) é mostrada a curva da transmitância para uma medida de varredura-Z.

Repetindo o mesmo procedimento, mas desta vez considerando um meio com  $n_2 < 0$ , o efeito lente seria divergente ao invés de convergente. Assim, a curva da transmitância normalizada ficaria invertida, o vale tornaria pico e o pico vale. A figura 2.12 exibe uma curva para uma não linearidade positiva e outra negativa.

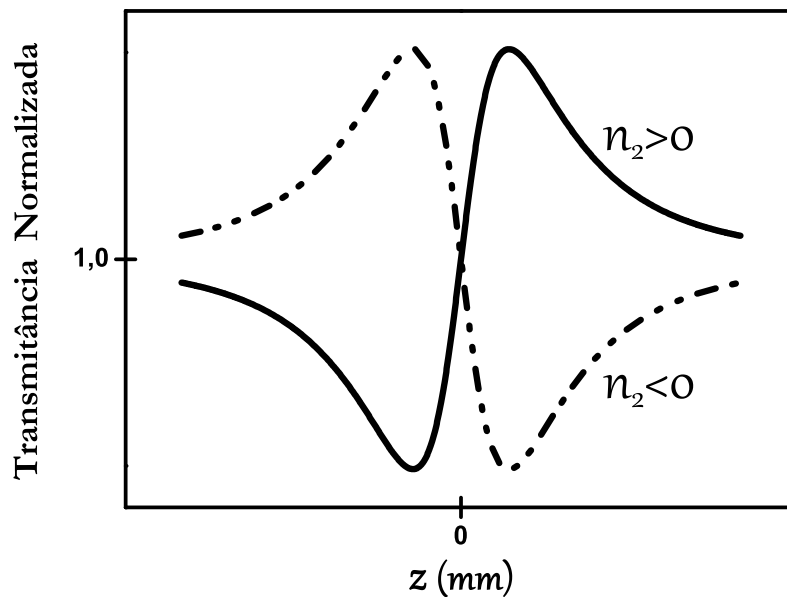


Figura 2.12: Curva característica da técnica de Z-scan para  $n_2 > 0$  e  $n_2 < 0$  simulados por computador através do modelo de Sheik-Bahae.

Na descrição da técnica de Z-scan, até o momento, foi considerado apenas um efeito puramente refrativo. Entretanto, quando o termo de absorção não linear está presente, a curva descrita acima sofre modificações tornando-se assimétrica em relação a profundidade entre o pico e o vale [52]. Qualitativamente, para absorção de vários fótons o pico é reduzido e o vale intensificado, e o oposto ocorre na saturação da absorção [51]. Conforme já comentado, para se extrair o termo de absorção não linear é necessário remover a íris de modo a coletar todo feixe transmitido pela amostra sobre o fotodetector.

### 2.10.3 Técnica de Z-scan resolvida no tempo

Dentre as extensões da técnica de varredura-Z que permitem determinar o índice de refração não linear, existe uma denominada de Z-scan resolvida no tempo com um único feixe, proposto em 1994 por Oliveira *et. al.* [53]. Segundo a concepção dos autores, os efeitos lineares parasíticos (espúrios), oriundos de impurezas e/ou imperfeições permanentes na amostra e/ou no porta-amostra, podem ser eliminados através do método de normalização temporal do sinal, o que

aumenta a sensibilidade da técnica convencional em relação ao método de normalização proposto por Sheik-Bahae.

Através da técnica de Z-scan resolvida no tempo, imediatamente após a abertura do chopper,  $t_i \cong 0$ , não houve tempo suficiente para que o efeito não linear de origem térmica se manifestasse. Então a luz transmitida neste instante inicial é devido a um processo puramente linear. Num instante posterior  $t$ , os efeitos não lineares começam a ganhar proporções até atingirem um estado estacionário num tempo  $t_e$ , o sinal da transmitância passa a apresentar tanto contribuições lineares quanto as não lineares e, em regime estacionário, o sinal se aproxima de um valor constante. A variação da transmitância pode ser acompanhada pelo sistema de aquisição (osciloscópio) que mede o sinal da transmitância desde o instante inicial  $t_i = 0$  até antes do fechamento do chopper em  $t = \tau$ . A transmitância normalizada segundo este método é dada por:

$$T_N(z, t) = \frac{P(z, t)}{P(z, t = 0)}, \quad (2.150)$$

onde  $t$  pode ser escolhido como sendo qualquer instante de tempo no qual o sistema já tenha atingido um estado estacionário. Para melhorar a relação sinal/ruído da transmitância, o osciloscópio calcula uma média de vários pontos coletados em uma mesma posição ao longo do percurso.

Na figura 2.13, pode-se observar a resposta típica de um meio que possui uma não linearidade negativa ( $n_2 < 0$ ) em três diferentes posições da amostra ao longo da direção de propagação do feixe. O sinal correspondente a posição focal,  $z = 0$ , indica o ponto de transição no sinal da transmitância entre o máximo (pico) e mínimo (vale) passando pelo zero, como também um sinal desprovido de qualquer efeito não linear quando a amostra encontra-se num campo afastado em relação a região focal da lente.

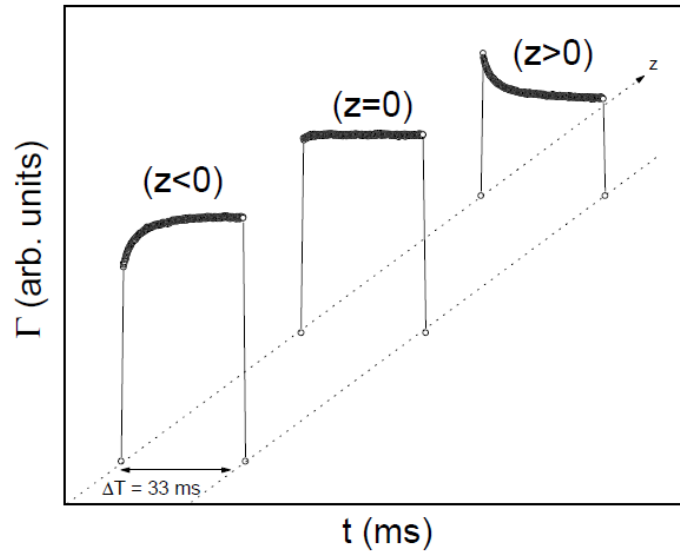


Figura 2.13: Ilustração na evolução temporal do sinal da transmitância detectada pelo osciloscópio para três sucessivas posições ao longo do eixo  $z$ , para um meio não linear negativo ( $n_2 < 0$ ).

#### 2.10.4 Modelo teórico de Sheik-Bahae

A técnica de Z-scan proposta primeiramente em 1989 por Sheik-Bahae *et al.* [50] é uma técnica experimental alternativa para estudar mudanças no índice de refração não linear induzido opticamente. Seu modelo teórico é baseado na distorção espacial do feixe induzido por um meio não linear, o que permite medir  $n_2$  para uma grande variedade de materiais ópticos. Posteriormente, em 1990, Sheik-Bahae *et al.* [51] reportam algumas modificações em seu modelo teórico e arranjo experimental, que permite obter além do índice de refração não linear a absorção óptica não linear.

A técnica de Z-scan reportada primeiramente por Sheik-Bahae e colaboradores permite, em geral, determinar não linearidades de várias ordens. No entanto, serão apresentados apenas os fundamentos teóricos que permitem analisar os resultados obtidos de uma medida de Z-scan relacionados com uma não linearidade cúbica ou do tipo Kerr óptico, onde o índice de refração total  $n$  é expresso em termos do índice não linear  $n_2$  através da relação [49]:

$$n(I) = n_0 + \frac{n_2}{2} |\vec{E}|^2 = n_0 + \gamma I, \quad (2.151)$$

no qual  $n_0$  é o índice de refração linear,  $E$  a amplitude do campo elétrico no sistema de unidades (cgs),  $I$  a intensidade do feixe (MKS) dentro da amostra.  $n_2$  ou  $\gamma$  é o índice de refração não linear e estão relacionados pela fórmula de conversão  $n_2$  (esu) =  $(c n_0 / 40 \pi) \gamma$  ( $\text{m}^2/\text{W}$ ), sendo  $c$

a velocidade da luz no vácuo em m/s.

A realização das medidas requiere a utilização de um feixe Gaussiano operando no modo fundamental de oscilação TEM<sub>00</sub>. Desta forma, considere o feixe viajando na direção  $+z$  com seu campo elétrico  $E$  escrito como

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[ -\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z,t)}, \quad (2.152)$$

onde  $w(z) = w_0 (1 + z^2/z_0^2)^{1/2}$  é o raio do feixe laser em  $z$  ou *spot size*;  $R(z) = z (1 + z_0^2/z^2)$  o raio de curvatura do laser em  $z$ ;  $z_0 = \frac{kw_0^2}{2}$  o comprimento de difração do feixe;  $k = 2\pi/\lambda$  o vetor de onda e  $\lambda$  o comprimento de onda do laser.  $E_0(t)$  é denominado a intensidade do campo elétrico no foco e contém o envelope temporal do pulso do laser, o termo  $e^{-i\phi(z,t)}$  contém todas as variações de fase radialmente uniforme. A intensidade do feixe gaussiano é dada por:

$$I(z, r) = \frac{1}{2} n_0 \epsilon_0 c |E(z, r)|^2 = \frac{w_0^2}{w^2(z)} I_0 \exp \left[ -\frac{2r^2}{w^2(z)} \right], \quad (2.153)$$

com  $I_0$  representando a intensidade do feixe no foco ( $z = r = 0$ ).

Para obter uma expressão analítica da dependência da transmitância normalizada com a posição da amostra, para uma não linearidade de ordem cúbica, Sheik-Bahae e colaboradores consideraram em seu modelo teórico um feixe gaussiano focalizado incidindo sobre uma amostra fina de um material não linear. A condição de amostra fina é estabelecida quando as mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra por difração ou refração não linear possam ser desprezadas. Para a difração linear, isto implica  $L < z_0$ , enquanto para a refração não linear  $L \ll z_0/\Delta\phi$ , onde  $L$  é a espessura da amostra e  $\Delta\phi$  é a mudança de fase máxima imposta no feixe pela não linearidade. Então, nesta condição de amostra fina e na aproximação do envelope variando lentamente (SVEA), a amplitude e a fase do campo elétrico como uma função de  $z'$  passam a ser governadas por um par de equações:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (2.154)$$

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I) k, \quad (2.155)$$

onde  $z'$  é a coordenada no interior da amostra, portanto é diferente da posição  $z$  da amostra,  $\alpha$  e  $\beta$  são os coeficientes de absorção linear e não linear, respectivamente.

As equações (2.154) e (2.155) podem ser resolvidas para obter a intensidade e a variação de fase da onda induzida na superfície de saída da amostra:

$$I_s(z, r, t) = \frac{I(z, r, t) e^{-\alpha L}}{1 + \beta I_0(t) L_{ef}}, \quad (2.156)$$

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{k\gamma}{\beta} \ln [1 + \beta I(z, r, t) L_{ef}], \quad (2.157)$$

onde  $I_0(z' = 0)$  é a intensidade do feixe incidente na amostra e  $L_{ef} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$  é o comprimento efetivo da amostra.

Assumindo  $\beta \ll 1$  em (2.157), pode-se expandir o fator logarítmico em série e retendo apenas o termo linear na intensidade, em que  $\Delta\phi$  não dependa do coeficiente de absorção não linear, obtemos a expressão

$$\boxed{\Delta\phi = k\gamma I_0 L_{ef} \quad ou \quad n_2 = \frac{\lambda c n_o \omega_o^2}{80 \times 2\pi P d} \Delta\phi(\text{esu}).} \quad (2.158)$$

As equações (2.156) e (2.157) podem ser combinadas para escrever o campo elétrico complexo na saída da amostra  $E_s$  com uma distorção de fase não linear, da forma:

$$E_s = E(z, r, t) e^{-\alpha L/2} (1 + \beta I(z, r) L_{ef})^{(ik\gamma/\beta - 1/2)}. \quad (2.159)$$

O princípio de Huygens permite propagar o feixe transmitido pela amostra até a posição do fotodetector e obter a distribuição do campo elétrico na plano de abertura do detector através da integral de Kirchoff-Fraunhofer [17], que se reduz a uma transformada de Hankel de ordem zero para um sistema com simetria radial. Entretanto, sob as considerações de que a amostra é fina e para  $|\beta| \ll 1$ , a equação (2.159) pode ser expandida como uma série binomial de potência de  $\beta I L_{ef}$ , e o campo elétrico resultante no plano de abertura pode ser obtido por um método mais conveniente denominado de Decomposição Gaussiana, desenvolvido por Weaire *et al.* [54], que consiste em uma soma infinita de feixes Gaussianos. Assim reescrevemos a eq.(2.159) como

$$E_s = E(z, r, t) e^{-\alpha_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[\beta I(z, r, t) L_{ef}]^m}{m!} \times \left[ \prod_{n=0}^m \left( \frac{ik\gamma}{\beta} - \frac{1}{2} - n + 1 \right) \right], \quad (2.160)$$

onde o perfil Gaussiano está implícito em  $I(z, r, t)$  e  $E(z, r, t)$ . Agora, cada feixe pode ser propagado até a abertura onde será somado novamente para reconstruir o campo. Incluindo

a curvatura inicial do feixe para o feixe focalizado, deriva-se o modelo do campo elétrico na abertura resultando na expressão:

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(i \Delta\phi(z))^m}{m!} \prod_{n=0}^m \left( 1 + i(2n-1) \frac{\beta}{2k\gamma} \right) \frac{\omega_{m0}}{\omega_m} \times \exp \left[ -\frac{r^2}{\omega_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m \right], \quad (2.161)$$

onde foi definido  $g = 1 + d/R(z)$  e  $d$  como a distância de propagação no espaço livre da amostra até o plano da abertura. Os demais parâmetros na eq.(2.161) são descritos por:

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1}, \quad (2.162)$$

$$d_m = \frac{k w_{m0}^2}{2}, \quad (2.163)$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left[ g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right], \quad (2.164)$$

$$R_m = d \left[ 1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1}, \quad (2.165)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[ \frac{d/d_m}{g} \right]. \quad (2.166)$$

O sistema de aquisição mede a potência transmitida pela íris para a amostra em uma posição  $z$ , normalizada pela potência com a amostra longe do foco. Assim, a potência transmitida através da abertura é obtida integrando espacialmente  $E_a(r, t)$  em todo o raio da abertura  $r_a$ , resultando na relação:

$$P_T(\Delta\phi(t)) = c\varepsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 r dr, \quad (2.167)$$

no qual  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo. Incluindo a variação temporal do pulso, a transmitância da varredura normalizada  $T_N(z)$  pode ser calculada como:

$$T_N(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\phi(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{r_a} |E_a(\Delta\phi, r, z, t)|^2 r dr}{S \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{r_a} |E_a(\Delta\phi = 0, r, z, t)|^2 r dr}, \quad (2.168)$$

onde o termo  $P_i(t) = \pi w_o^2 I_o(t)/2$  é a potência instantânea do feixe na amostra, com  $I_o(t)$  a intensidade de pico e  $\pi w_o^2/2$  é a área efetiva do feixe gaussiano e  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$  é a transmitância linear da abertura, com  $w_a$  denotando o raio da abertura do feixe no regime linear.

Substituindo a eq.(2.161) em (2.168), obtém-se uma expressão para a variação da



transmitância normalizada:

$$T_N(z) = 1 + \frac{4 \left(\frac{z}{z_0}\right) \Delta\phi}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]} - \frac{2 \left[3 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \Theta}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}, \quad (2.169)$$

na qual

$$\Theta = \frac{\beta I_0 L_{ef}}{2}. \quad (2.170)$$

Esta é a equação de ajuste dos resultados experimentais obtidos por Z-scan via formalismo de Sheik-Bahae. Em todos os ajustes, assumimos o termo de absorção não linear como nulo, *i.e.*,  $\Theta = 0$ .

Se  $\Theta \ll 1$ , o segundo termo pode ser desprezado e nesta aproximação a posição de pico (máximo) e vale (mínimo) podem ser obtidos encontrando os pontos críticos da equação ( $dT_N/dz = 0$ ). Os respectivos pontos estão localizados em :  $z_{p,v} \simeq \pm 0,858$ . Tomando a diferença encontra-se a separação entre o pico e o vale como sendo

$$\Delta z_{p-v} = z_p - z_v \simeq 1,7 z_0. \quad (2.171)$$

Substituindo os respectivos pontos na equação (2.169) com  $\Theta = 0$  encontra-se a variação da transmitância pico-vale:

$$\Delta T_{p-v} = T_p - T_v \simeq 0,406 |\Delta\phi|. \quad (2.172)$$

Esta equação é uma função linear em  $|\Delta\phi|$ , no entanto é válida apenas para pequenas distorções de fase e para uma abertura de íris pequena,  $S \ll 1$ . Para uma dada ordem de não linearidade, ela pode ser considerada universal, pois é independente do comprimento de onda do laser, da geometria (caso do campo distante) e do sinal da não linearidade. Além disso, através de cálculos numéricos Sheik-Bahae *et. at.* [49] mostraram que esta relação possui uma precisão  $\pm 0,5\%$  para  $|\Delta\phi| \leq \pi$  e baseado em ajustes numéricos, eles também descreveram uma expressão mais geral para a variação da transmitância pico-vale da seguinte forma:

$$T_{p-v} \simeq 0,406 (1 - S)^{0,25} |\Delta\phi| \quad \text{para} \quad |\Delta\phi| \leq \pi, \quad (2.173)$$

a qual leva em conta as várias aberturas  $S$ , fornecendo uma precisão de  $\pm 2\%$ . Como

mencionado inicialmente,  $\Delta\phi$  está diretamente relacionado ao índice de refração não linear  $n_2$  pela equação (2.158), dessa forma as equações (2.158) e (2.173) podem ser combinadas para escrever o índice de refração não linear da seguinte forma:

$$n_2 = \frac{\sqrt{2}\Delta T_{p-v}}{0,406(1 - S)^{0,25}kL_{eff}I_0}, \quad (2.174)$$

onde o fator  $\sqrt{2}$  é obtida da média temporal da variação do índice de refração não linear, considerando um laser pulsado com pulso de perfil temporal Gaussiano. Essa equação permite determinar a magnitude de  $n_2$  sem a necessidade de um ajuste teórico.

### 2.10.5 Modelo teórico de lente térmica

O primeiro modelo de lente térmica foi proposto por Gordon *et. al.* em 1964 [55], utilizando uma aproximação parabólica para a distribuição de temperatura. Posteriormente, em 1982, Sheldon *et al.* [56] propuseram um modelo de natureza aberrante para a espectroscopia de lente térmica, no qual é considerada a absorção de energia em toda a extensão da amostra, e não somente em uma área delimitada pelo raio do laser. Os modelos de lente térmica, que antecedem a técnica de Z-scan, tem sido empregados para interpretar os resultados obtidos por medida de Z-scan [57, 58, 59]. Neste modelo, o efeito de lente térmica tem como princípio a incidência de um feixe laser com perfil gaussiano em um meio absorvedor. A energia do feixe laser quando absorvida por este é convertida num gradiente radial de calor (temperatura) na região iluminada, devido o perfil de intensidade do mesmo, sendo mais intenso na região central e tornando-se menor à medida que se afasta em direção a borda do feixe. Este aquecimento  $\Delta T(r, t)$  induz um gradiente transversal no índice de refração  $n$  e, conseqüentemente, altera o caminho óptico percorrido pelo laser. Assim, a variação no índice de refração do meio pode ser dada pela expressão [44]:

$$\begin{aligned} \Delta n(r, t) &= \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \\ n(r, t) &= n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \end{aligned} \quad (2.175)$$

onde  $dn/dT$  é o coeficiente termo óptico e  $\Delta T$  a variação de temperatura induzida pelo laser na amostra. Esta mudança opticamente induzida no meio, faz com que ele se comporte como uma lente convergente ou divergente e são as propriedades ópticas e térmicas do meio, tais como a

difusividade térmica ( $D$ ), variação do índice de refração com a temperatura ( $dn/dT$ ), coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e a condutividade térmica ( $\kappa$ ) responsáveis em alterar o perfil de intensidade do laser. Sob hipótese de que o meio é isotrópico, a absorção óptica é pequena e o fenômeno de convecção é ignorado, a equação de transporte do calor normalmente é expressa da seguinte forma:

$$\rho C \frac{\partial \Delta T(\vec{r}, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \Delta T(\vec{r}, t) = \alpha I(\vec{r}, t), \quad (2.176)$$

onde  $\rho$  é a densidade,  $C$  o calor específico,  $\kappa$  a condutividade térmica,  $\alpha$  o coeficiente de absorção do meio e  $I(\vec{r}, t)$  o perfil de intensidade do feixe do laser. Na equação (2.176), o termo  $\kappa \nabla^2 \Delta T$  descreve o processo de difusão do calor e o termo do lado direito da igualdade representa a fonte de energia térmica fornecido pelo feixe.

O tipo de resposta óptica não linear depende do tempo de duração do pulso de luz e está associado a um tempo de resposta característico para ocorrer. No caso do efeito térmico, o tempo de resposta é da ordem de milissegundos ( $10^{-3}$  s) e o processo é não local no espaço e no tempo, como mostra a equação (2.176), diferentemente, do efeito eletrônico que é de caráter local, onde o índice de refração ( $n(I) = n_0 + n_2 I$ ) depende diretamente da região atingida pelo feixe laser e seu tempo de resposta é da ordem de femtossegundos ( $10^{-15}$  s).

Os resultados experimentais obtidos por Z-scan também foram ajustados pelas expressões teóricas derivadas por Carter e colaboradores [60] baseadas no modelo de lente térmica. Na aproximação de uma difusão radial de calor com perfil parabólico (proporcional a  $r^2$ ) e em regime estacionário, a expressão teórica para a transmitância normalizada dependente apenas da posição da amostra é:

$$T_N^{\text{MLT}}(z) = \frac{I(z, t = 0) - I(z, t = \infty)}{I(z, t = \infty)} = \theta \frac{2x}{1 + x^2} + \theta^2 \frac{1}{1 + x^2}, \quad (2.177)$$

onde  $x = z/z_0$  e  $\theta$  é a variação de fase não linear induzida termicamente devido a variação radial no índice de refração da amostra. O parâmetro  $\theta$  é relacionado com as propriedades do meio da seguinte forma:

$$\theta = -\frac{P\alpha L (dn/dT)}{\kappa\lambda}, \quad (2.178)$$

sendo  $\alpha$  o coeficiente de absorção linear,  $\kappa$  a condutividade térmica e  $P$  a potência incidente do laser na posição do foco ( $z = 0$ ). Quando considera-se a dependência temporal, a expressão

para transmitância normalizada segundo o modelo Carter e colaboradores é:

$$T_N^{\text{MLT}}(z, t) = \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \left( \frac{2x}{1 + x^2} \right) + \left[ \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right]^2 \left( \frac{1}{1 + x^2} \right) \right\}^{-1}, \quad (2.179)$$

onde

$$t_c = \frac{\omega^2 \rho C}{4\kappa} = \frac{\omega^2}{D}. \quad (2.180)$$

Na equação acima, o parâmetro  $t_c$  é o tempo de relaxação característico (ou o tempo característico do processo de difusão térmico) necessário para a formação da lente térmica,  $\rho$  é a densidade,  $C$  o calor específico da amostra,  $D$  a difusividade térmica e  $\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + x^2}$ .

Para uma distorção de fase não linear muito pequena  $\theta \ll 0$ , o segundo termo no denominador da eq.(2.179) pode ser desprezado e a equação passa a ser reescrita como:

$$T_N^{\text{MLT}}(z, t) \simeq \frac{1}{1 + \left( \frac{\theta}{1 + t_c/2t} \right) \frac{2x}{1 + x^2}}. \quad (2.181)$$

Reescrevendo também a eq.(2.180), obtém-se a equação (2.182):

$$t_c = \frac{\omega}{D} = \frac{\omega_0(1 + x^2)}{4D} = t_{c0}(1 + x^2). \quad (2.182)$$

Substituindo esta equação em (2.179) tem-se uma expressão para transmitância normalizada como uma função da posição e do tempo, válido para  $\theta \ll 1$ :

$$\boxed{T_N^{\text{MLT}} \simeq \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + (1 + x^2) \frac{t_{c0}}{2t}} \left( \frac{2x}{1 + x^2} \right) \right\}^{-1}}. \quad (2.183)$$

Através do modelo de lente térmica, é possível relacionar de forma análoga ao de Sheik-Bahae a distância entre a posição de pico e a de vale, e também a diferença da transmitância nas respectivas posições. Para este fim, considere  $t \gg t_c$ , isto é, admite-se um tempo extremamente longo para que o gradiente de temperatura já tenha atingido o estado estacionário. Neste limite, a equação (2.181) torna-se

$$T_N^{\text{MLT}}(z) \simeq \frac{1}{1 + \theta \frac{2x}{1 + x^2}}. \quad (2.184)$$

A posição ( $z$ ) do pico e do vale é encontrada determinando os pontos críticos da equação no qual a derivada em relação a  $x$  se anula. Desta forma, os pontos de máximo ( $p$ ) e mínimo ( $v$ ) da função são: ( $x_{p,v} \simeq \pm 1$ ), a diferença destes valores resulta na seguinte equação:

$$\Delta z_{p-v} = z_p - z_v \simeq 2z_o. \quad (2.185)$$

Por fim, substituindo a posição de pico e de vale em (2.181), deriva-se a variação da transmitância do pico-vale:

$$\Delta T_{p-v} = T_p - T_v \simeq 2|\theta|. \quad (2.186)$$

Pelo modelo de lente térmica, é possível extrair o índice de refração não linear igualando as equações (2.172) e (2.186). Na sequência, usando o fator de conversão  $n_2(\text{esu}) = (cn_o/40\pi) \gamma$  ( $\text{m}^2/\text{W}$ ) e explicitando a intensidade em termos da potência ( $I = 2P/\pi\omega_o^2$ ), deriva-se a seguinte expressão:

$$\boxed{n_2 = -\frac{\lambda c n_o \omega_o^2}{80 \times 0.406 \pi L P} \theta \text{ (esu)},} \quad (2.187)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser,  $\omega_o$  o raio do feixe no foco,  $c$  a velocidade da luz,  $n_o$  o índice de refração linear,  $L$  a espessura da amostra,  $P$  a potência do laser e  $\theta$  a mudança de fase não linear.

### 2.10.5.1 Relação entre os modelos de Sheik-Bahae e de Lente Térmica

Em estudos utilizando-se da técnica de varredura Z resolvida no espaço tomamos como base na interpretação dos resultados os modelos teóricos de Sheik-Bahae e de Lente Térmica com aproximação parabólica, ainda que estes modelos<sup>5</sup> preveem origens distintas para o efeito da não linearidade óptica, eles apresentam grandes similaridades entre si. Portanto, este é uns dos fatores que nos motivaram na escolha do MLT com aproximação parabólica para interpretar os resultados dos índices de refração não linear provenientes da técnica de z-scan e, compará-los com o de Sheik-Bahae. A figura 2.14 enfatiza as semelhanças entre as curvas de Z-scan obtidas

<sup>5</sup>No formalismo de Sheik-Bahae o efeito não linear tem caráter puramente local, ou seja, a região que muda suas propriedades (índice de refração) é a região diretamente atingida pelo laser, enquanto, por outro lado, o modelo de lente térmica se baseia em um efeito não local devido ao processo de difusão do calor no meio, *i. e.*, o efeito térmico.

pelo formalismo de Sheik-Bahae e pelo modelo de lente térmica.

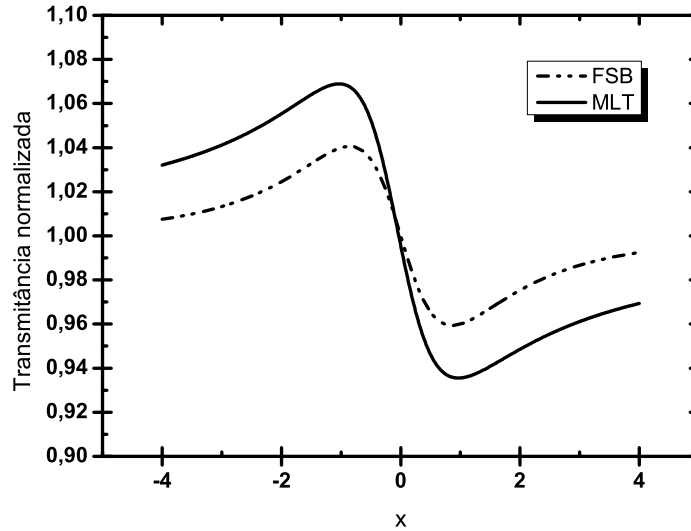


Figura 2.14: Curvas teóricas de Z-scan obtidas pelo formalismo de Sheik-Bahae ( $\Delta\phi = -0,2$ ) e pelo modelo de lente térmica ( $\theta = 0,1$ ), para um meio não linear negativo ( $n_2 < 0$ ).

Como se pode notar, os ajustes apresentam características similares; as separações entre o pico e o vale esperadas teoricamente pelo FSB e MLT são muito próximas, sendo de  $\Delta z_{p-v}^{\text{FSB}} \simeq 1,7 z_o$ , eq.(2.171), para o formalismo de Sheik-Bahae e de  $\Delta z_{p-v}^{\text{MLT}} \simeq 2 z_o$ , eq.(2.185), para o modelo de lente térmica. Observa-se ainda discrepância significativa na variação da transmitância pico-vale ( $\Delta T_{p-v}$ ), sendo no formalismo de Sheik-Bahae  $\Delta T_{p-v}^{\text{FSB}} \simeq 0.406 |\Delta\phi_o|$ , eq.(2.172), e no modelo de lente térmica  $\Delta T_{p-v}^{\text{MLT}} \simeq 2 |\theta|$ , eq.(2.186). Segundo o trabalho de Cuppo e colaboradores [58], alguma discrepância é esperada, uma vez que os perfis de índices de refração são diferentes nos dois casos, e a aproximação feita para estimar a intensidade do campo distante no modelo de lente térmica, provavelmente, também contribuiu para esta discrepância.

### 2.10.6 Introdução a não linearidade óptica em cristais líquidos

As propriedades ópticas não lineares dos cristais líquidos têm sido extensamente estudados desde 1970 [61, 62]. Inicialmente, as investigações estavam direcionadas para a fase isotrópica<sup>6</sup> e nas proximidades da transição de fase isotrópica  $\Rightarrow$  nemática. Muitas das atenções estavam voltadas para o efeito Kerr óptico [64] e o efeito de autofocalização [?, 65], ambos decorrentes da orientação ou alinhamento molecular induzido por um intenso campo elétrico

<sup>6</sup>O cristal líquido na fase isotrópica longe do ponto de transição de fase se comporta como um fluido anisotrópico ordinário, por exemplo, CS<sub>2</sub> [63]

proveniente de um feixe laser. Uma intensificação na amplitude da resposta óptica não linear foi observada à medida que a temperatura de investigação se aproximava em direção do ponto de transição de um estado menos ordenado (isotrópico) para um mais ordenado (mesofase), o qual exhibe um interessante comportamento pré-transicional perto do referido ponto [66], normalmente conhecido como uma crítica divergência [48].

Segundo Prost e Lalanne [67], o efeito Kerr óptico é altamente intensificado na fase isotrópica do MBBA perto do ponto de transição nemático  $\leftrightarrow$  isotrópico, devido a forte predominância da correlação orientacional em relação aos demais efeitos que devem ser levados em conta na interpretação do efeito Kerr óptico, como os efeitos mecânicos, eletrônicos e térmicos. Em 1974, Wong e Shen [68] mostraram que a constante Kerr óptico do MBBA na fase isotrópica é quase 70 vezes maior em relação ao líquido anisotrópico CS<sub>2</sub>, que possui uma grande não linearidade óptica.

Cabe ressaltar que estes efeitos eram observados em meios isotrópicos, ou em meios anisotrópicos que estavam na fase isotrópica. Todavia, os cristais líquidos, quando se encontram em uma determinada mesofase, entre a fase cristalina e líquida isotrópica, apresentam uma peculiaridade em suas propriedades físicas que os fazem diferir de qualquer outro fluido isotrópico, podendo este ser constituído de moléculas anisotrópicas ou não. Esta característica ímpar na propriedade do meio está no fato da anisotropia molecular se estender em uma escala macroscópica devido a um comportamento coletivo molecular. Desta maneira, assim como o efeito não linear de reorientação molecular podem ocorrer, muitos outros fenômenos também relacionados com a anisotropia microscópica/macroscópica e o comportamento coletivo destes materiais podem suceder, o que pode intensificar o efeito não linear induzido opticamente.

A intensificação nas respostas ópticas não lineares só foram observadas mais tarde, por volta de 1980, quando as investigações se estenderam para a fase nemática, pois até então, era difícil obter uma mesofase líquida cristalina orientada com espessura maior do que 100  $\mu\text{m}$  e, conseqüentemente, tornava os estudos não interessantes em razão da eficiência de muitos fenômenos ópticos não lineares serem extremamente pequenos e de difícil observação. Entretanto, a partir da mencionada data, Zel'dovich e colaboradores reportaram a descoberta de uma gigante não linearidade óptica na mesofase nemática devido a um processo de reorientação molecular coletivo ou do eixo diretor no campo óptico (a tão chamada transições de Freedericksz induzida opticamente) [69, 62, 63]; representando, naquele momento, a mais alta não linearidade até então observada. Através do efeito de autofocalização, eles mediram a permissividade

dielétrica não linear com nove ordens de magnitude maior do que o  $\text{CS}_2$ . Após esta observação, reorientação do diretor, ficou claro que um feixe com potência moderada podia produzir um efeito, de fácil observação, não linear em cristais líquidos. Consequentemente, a descoberta deste e de outros fenômenos ópticos não lineares em cristais líquidos despertaram rapidamente grande interesse por diversos pesquisadores, tornando-se um importante material de estudo na óptica não linear.

Dez anos mais tarde, em 1990, Janossy *et al.* [70] observaram que o efeito não linear podia ser amplificado pela adição de corante no cristal líquido. No caso do efeito de reorientação induzido opticamente, constatou-se que este é intensificado por quase duas ordens de magnitude pela simples adição de pequenas quantidades de corante (tipicamente menor do que 1%) em um cristal líquido nemático. Esta amplificação na resposta Kerr óptica do material dopado em relação a um puro é conhecida por não linearidade óptica supra [63]. Já em 2004, Simoni e colaboradores [71] anunciaram uma colossal<sup>7</sup> não linearidade óptica em um sistema aleatoriamente orientado dopado com *azo-dye methyl red* (MR). Depois destas observações, muitos cientistas têm se interessado cada vez mais não só pelos fenômenos decorrentes da adição de corantes em um meio líquido cristalino puro, mas também por inúmeros outros; cujo o âmbito das pesquisas se encontram ainda em uma área aberta de investigações.

Em geral, os efeitos não lineares responsáveis pela mudança induzida opticamente no índice de refração do cristal líquido têm caráter mecanicista, isto é, podem ser descritos por uma teoria clássica. Os efeitos mencionados acima, assim como o efeito térmico, de fluxo, densidade e eletrostricção, têm este caráter. Nestes processos, as propriedades eletrônicas dos cristais líquidos não são significativamente perturbadas pelo campo óptico. Por outro lado, processos físicos que envolvem transições eletrônicas, geração de harmônicos etc., necessitam do emprego de uma teoria quântica para descrevê-los [66]. Cada um depende fortemente das propriedades espacial, temporal e polarização do laser de excitação.

De modo geral, quando um laser pulsado interage com o cristal líquido, o efeito não linear dominante dependerá da escala de tempo de pulsação do laser; para uma escala de tempo de picossegundos observa-se que o efeito preponderante resulta da polarização eletrônica, enquanto o efeito de eletrostricção, térmico e reorientação ocorrem para uma escala de nanossegundos a microssegundos, nanossegundos a milissegundos e milissegundos a segundos, respectivamente.

Em razão das medidas de Z-scan realizadas neste trabalho se darem em uma escala temporal

---

<sup>7</sup>não linearidade nomeada quando é  $10^8$  vezes maior do que a gigante não linearidade, e 100 vezes maior do que a não linearidade supra.



de milissegundos, as respostas não lineares dominantes serão as de origem térmica, a qual será mais bem discernida na seção abaixo.

### 2.10.6.1 Não linearidade óptica de origem térmica

A contribuição térmica para a não linearidade óptica surge da absorção da energia eletromagnética proveniente de um feixe laser e de sua subsequente termalização. A mudança na temperatura do cristal líquido induzida opticamente pode ser pela absorção do mesmo ou por impurezas presentes no meio [62]; esta variação na temperatura provoca uma mudança em todas as propriedades físicas do meio que dela dependem, e estas, por sua vez, afetarão a propagação da mesma luz que as produziram de maneira não linear, como resultado observar-se-á um efeito não linear, como por exemplo, uma mudança no índice de refração ( $\Delta n$ ) induzida opticamente.

Em cristais líquidos, diferentes mecanismos físicos de não linearidade óptica são responsáveis pelas modificações na propagação do feixe laser, por exemplo, eletrônico, térmico, fotorefrativo e eletrostricção. A maior contribuição que leva a modificação do feixe é causado pelos mecanismos térmico e de reorientação. No caso do efeito térmico aqui em questão, o índice térmico ( $dn/dT$ ) é o mais importante, que é devido à dependência direta do índice de refração com a temperatura ( $n(T)$ ). Além deste, outros efeitos ópticos não lineares térmicos [62, 66]: reorientação do diretor, efeitos hidrodinâmicos e mudança de fase induzida opticamente; podem ser responsáveis pela propagação não linear da luz e por uma intensa resposta óptica não linear.

Em geral, existem duas contribuições para a variação térmicamente induzida no índice de refração: uma surge de um efeito puramente térmico a densidade constante e a outra da expansão térmica. Assim, a variação no índice de refração do cristal líquido pode ser escrita como [72, 73]:

$$\Delta n = \left( \frac{dn}{dT} \right)_{\rho} \Delta T + \left( \frac{dn}{d\rho} \right)_{T} \Delta \rho, \quad (2.188)$$

onde  $dn/dT$  é uma propriedade intrínseca do meio, denominada de coeficiente termo-óptico. O segundo termo descreve a mudança no índice devido à expansão térmica ou eletrostricção.

Basicamente, na fase nemática, o primeiro termo na equação (2.188) é dominante, devido a mudança no índice de refração ser altamente dependente da temperatura através de sua dependência com o parâmetro de ordem escalar  $S$  e, em menor medida, com a densidade  $\rho$ . Assim, para a mencionada fase, os índices de refração  $n_{\parallel}(\rho, S)$  e  $n_{\perp}(\rho, S)$  são funções da densidade  $\rho$  e, de maior importância, do parâmetro de ordem  $S$ . Os correspondentes gradiente

de índice térmico,  $dn_{\parallel}/dT$  e  $dn_{\perp}/dT$ , podem ser escritos da seguinte forma [31, 66, 62]:

$$\frac{dn_{\parallel}}{dT} = \frac{1}{2n_{\parallel}} \left[ \left( C_1 + \frac{2C_2S}{3} \right) \frac{d\rho}{dT} + \frac{2C_2\rho}{3} \frac{dS}{dT} \right] \quad (2.189a)$$

$$\frac{dn_{\perp}}{dT} = \frac{1}{2n_{\perp}} \left[ \left( C_1 - \frac{C_2S}{3} \right) \frac{d\rho}{dT} - \frac{C_2\rho}{3} \frac{dS}{dT} \right], \quad (2.189b)$$

onde  $C_1 \propto \alpha_{\parallel}k_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}k_{\perp}$  e  $C_2 \propto \alpha_{\parallel}k_{\parallel} - \alpha_{\perp}k_{\perp}$ ; são parâmetros do cristal líquido termotrópico nemático, relacionados com a estrutura da molécula (polarizabilidade molecular) e com o fator de correção do campo interno.

Estas equações mostram que as variações no parâmetro de ordem e da densidade com a temperatura são responsáveis pela mudança no índice de refração. De qualquer maneira, o gradiente da densidade é muito menos sensível a variações de temperatura do que  $S$ . Nas proximidades da transição nemático  $\leftrightarrow$  isotrópico, o parâmetro de ordem pode ser aproximado por  $S = (1 - T/T_c)^{\beta}$ , onde  $T_c$  corresponde a temperatura de transição de fase e o expoente  $\beta$  uma constante do material. Desta forma,  $dS/dT$  exibe uma crítica divergência nas proximidades da respectiva transição, e esta reflete num comportamento análogo as componentes do índice de refração  $dn_{\parallel,\perp}/dT$ . Devido ao fato de que  $dS/dT < 0$ , obtém-se  $dn_{\parallel}/dT < 0$  e  $dn_{\perp}/dT > 0$ .

Embora a equação (2.189) descreva razoavelmente bem o comportamento do coeficiente termo-óptico dos termotrópicos; nos liotrópicos, isto não é mais verdade. Diferentemente dos termotrópicos, as micelas liotrópicas não são objetos rígidos, mas dinâmicos e suscetível a mudanças de temperatura, o que possibilita mudanças no volume da micela e/ou conformações na sua anisometria [74, 15]. Neste caso, mudanças na estrutura e/ou volume da micela tem como resultado uma mudança na polarizabilidade e no campo interno. Assim, as constantes  $C_1$  e  $C_2$  oriundas da permissividade elétrica (ou índice refração) deveriam ser expressas como funções da temperatura [75]. Entretanto, uma análise mais aprofundada do sinal das constantes, que poderia explicar o comportamento do índice térmico do liotrópico se torna algo complexo, pelo fato do campo interno ser descrito anisotropicamente. Contudo, conforme já discutido, a equação mais simples, que relaciona o índice de refração com a estrutura microscópica do cristal líquido (polarizabilidade molecular) sem levar em conta o caráter tensorial do campo interno (ou local), foi proposta por Vuks. Então, com o objetivo de interpretar o sinal de  $dn_{\parallel,\perp}/dT$  observado no liotrópico, a equação (2.94) de Vuks pode ser reescrita em uma forma mais compacta:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{R_i}{\nu}, \quad (2.190)$$

onde  $i = \parallel$  ou  $\perp$ ,  $\nu$  volume molar e  $R_i$  é a refratividade molar (paralela ou perpendicular) relacionada com a polarizabilidade molecular através da relação:

$$R_i = \frac{N_A}{3\varepsilon_o} \alpha_i. \quad (2.191)$$

Derivando a equação (2.190) em relação a  $T$ , obtêm-se o coeficiente termo-óptico na direção  $i$ :

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dT} &= \left[ \frac{n_i^2 - 1}{2n_i} \right] (\phi_i - \beta) + \left[ \frac{(n_i^2 - 1)}{2n_i(\langle n^2 \rangle + 2)} \right] \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} \\ &= A_i (\phi_i - \beta) + B_i \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT}, \end{aligned} \quad (2.192)$$

sendo  $B_i = A_i / (\langle n^2 \rangle + 2)$  e  $A_i = (n_i^2 - 1) / 2n_i$ . As grandezas  $\phi_i$  e  $\beta$  são, respectivamente, os coeficientes de polarizabilidade e de expansão térmica definidos por:

$$\phi_i = \frac{1}{R_i} \frac{\partial R_i}{\partial T} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial T}, \quad (2.193)$$

$$\beta = \frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial T}. \quad (2.194)$$

A equação (2.192) mostra que o sinal dos coeficientes ( $dn_i/dT$ ) depende exclusivamente da diferença  $\phi_i - \beta$ , o termo predominante é quem dita o sinal; o segundo termo da equação contribui para  $dn_i/dT$  como uma mera constante, visto que  $\langle n^2 \rangle$  pode ser aproximado por uma função linear da temperatura, e, conseqüentemente,  $\partial \langle n^2 \rangle / \partial T$  pode ser substituído por uma constante. Por fim, esta expressão permite interpretar o comportamento do índice de refração não linear  $n_2$ , obtido para o sistema liotrópico, via varredura-Z, em termos da polarizabilidade molecular e do coeficiente de expansão térmico.

Em geral, os sinais e os comportamentos dos coeficientes termo-ópticos ( $dn_i/dT$ ) também podem ser compreendidos por um modelo mais simples de quatro parâmetros, baseado no modelo de Vuks e na equação de Haller. Neste modelo, o  $dn/dT$  ordinário e extraordinário são expressos por [76, 77, 78, 79]:

$$\frac{dn_o}{dT} = B + \frac{\Upsilon \Delta n_o}{3T_c \left(a - b \frac{T}{T_c}\right)^{1-\Upsilon}}, \quad (2.195)$$

$$\frac{dn_e}{dT} = B - \frac{2\Upsilon \Delta n_o}{3T_c \left(a - b \frac{T}{T_c}\right)^{1-\Upsilon}}, \quad (2.196)$$

onde  $T_c$  é a temperatura de transição de fase,  $B$  é o coeficiente angular do índice de refração médio  $\langle n(T) \rangle = A + BT$ ,  $\Delta n_o$  e  $\Upsilon$  são a birrefringência no estado cristalino e uma constante do material, respectivamente. O parâmetro  $a$  e  $b$ , aqui introduzidos para explicar a inversão no sinal de  $n_2$  para fase  $N_C$ , valem  $+1$  na transição  $N_C \Rightarrow I$  e  $-1$  na transição  $N_C \Rightarrow I_{RE}$ .

Nas equações (2.195) e (2.196),  $B$  é uma constante negativa, enquanto o segundo termo do lado direito da igualdade é uma quantidade sempre positiva e dependente da temperatura. Isto implica que  $dn_e/dT$  é sempre decrescente e negativo com o incremento da temperatura, enquanto  $dn_o/dT$  pode crescer ou decrescer com o incremento da temperatura. Assim, deve existir uma temperatura denominada de *crossover*, no qual  $dn_o/dT = 0$ , e, conseqüentemente, haverá uma transição ou inversão de sinal deste coeficiente termo-óptico.

É baseado nesse modelo que será discutido o comportamento de  $n_2$  de modo quantitativo e a respectiva inversão no sinal do índice de refração não linear nas proximidades da transição de fase nemático calamítico - isotrópico. Uma vez que uma explicação qualitativa para o comportamento de  $n_2$  e de  $\theta$  já foram concedidas para a mesma fase, proveniente de uma mistura liotrópica similar, por [75] e [80], respectivamente.

# Capítulo 3

## Técnicas e procedimentos experimentais

No meio científico experimental, esta etapa constitui uma das mais importantes para obtenção de resultados fidedignos e reprodutíveis. Para isto, todo um critério e rigor experimental, por parte do pesquisador, deve prevalecer desde a preparação das amostras até a obtenção dos resultados. Diante o exposto, neste capítulo, abordar-se-á os procedimentos de preparação e acondicionamento de amostras, técnicas e arranjos experimentais, assim como a metodologia empregada na aquisição de dados.

### 3.1 Amostras estudadas

Foram objetos de estudo duas amostras liotrópicas, e uma termotrópica (*4-pentil-4'-cyano-bifenil* – 5CB) adquirida comercialmente pela Merk. As liotrópicas, amostra-1 e amostra-2, foram obtidas respectivamente a partir das misturas ternárias: óxido de deutério ( $D_2O$ ), decanol (*DeOH*), laurato de potássio (*KL*); brometo tetradeciltrimetilamônio (*TTAB*), decanol (*DeOH*), água destilada e deionizada ( $H_2O$ ).

As concentrações relativas dos constituintes, na preparação das amostras 1 e 2, foram obtidas seguindo uma linha do diagrama de fase que são exibidos respectivamente nas figuras 3.1 e 3.2. É importante ressaltar que o diagrama exibido na figura 3.1 foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa experimental em cristais líquidos da UEM, sendo este o primeiro diagrama na literatura a prever uma sequência de fase: isotrópica reentrante  $\Leftrightarrow$  nemática calamítica  $\Leftrightarrow$  isotrópica [81].

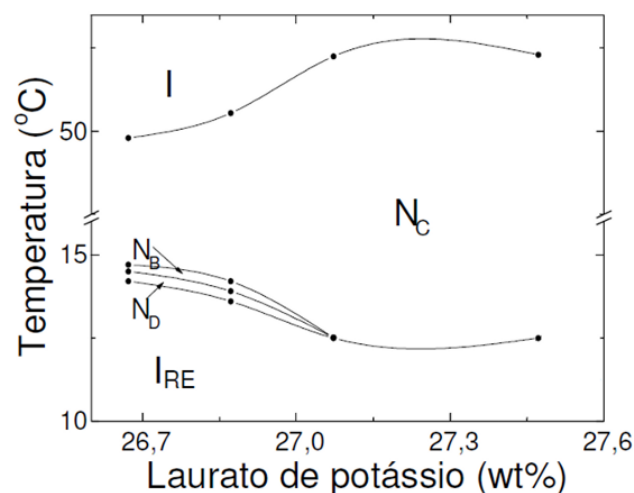


Figura 3.1: Diagrama de fase liotrópico para o sistema  $KL/DeOH/D_2O$ . A concentração de  $DeOH$  é mantida fixa em 6,17 wt%.

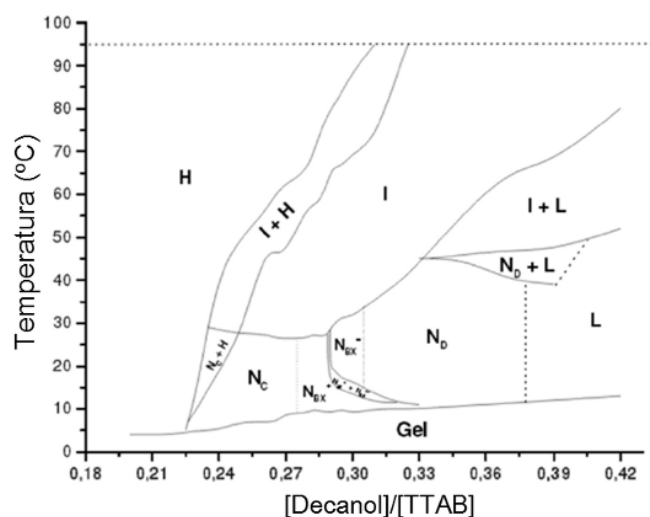


Figura 3.2: Diagrama de fase para o sistema  $TTAB/DeOH/H_2O$  extraído da referência [1]. A razão molar  $[H_2O]/[TTAB]$  é mantida constante em 25,7.  $I$  – Isotrópico,  $H$  – Hexagonal,  $L$  – Lamelar,  $N_C$  – Nemática calamítica,  $N_D$  – Nemática discótica,  $N_{BX}$  – Nemática biaxial positiva e  $N_{BX-}$  – Nemática biaxial negativa.

### 3.1.1 Preparação das amostras liotrópicas

As concentrações relativas dos constituintes referente a linha do diagrama de fase estudado, assim como as fases oriundas desta linha são exibidos na tabela 3.1.

O surfactante  $TTAB$  e os solventes  $D_2O$  e  $DeOH$  utilizados na preparação das amostras foram adquiridos comercialmente pela Sigma Aldrich; o surfactante  $KL$  foi sintetizado no próprio laboratório. Sua síntese foi realizada seguindo todos os procedimentos experimentais descritos

Tabela 3.1: Composição relativa dos constituintes na preparação das amostras liotrópicas.

Amostra	Composição	% em massa	Sequência de fase
1	<i>KL</i>	27,2	$I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$
	<i>DeOH</i>	6,16	
	<i>D<sub>2</sub>O</i>	66,63	
Amostra	Composição	Razão molar	Sequência de fase
2	<i>TTAB</i>	$[H_2O]/[TTAB] = 25,7$	$N_C \Leftrightarrow I$
	<i>DeOH</i>		
	<i>H<sub>2</sub>O</i>	$[DeOH]/[TTAB] = 0,26$	

na referência [82].

No processo de preparação das misturas, utilizou-se uma balança Mettler Toledo AT 201 (precisão de  $10^{-5}$  g) para pesagem dos constituintes e tubos de ensaios (*pyrex*) como porta-amostras, estes eram previamente limpos com água destilada e deionizada, acetona, e na sequência secos em estufa. Após a pesagem, cada um dos tubos foi fechado e selado com parafilme, a fim de evitar qualquer evaporação. Os processos de homogeneização de cada amostra consistiam em vários ciclos de agitação e centrifugação; por último foi deixada em repouso por um período aproximado de dois dias. Após este tempo, ela foi analisada pelas técnicas experimentais descritas abaixo.

### 3.2 Microscopia óptica de luz polarizada

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada é de suma importância na caracterização das mesofases presentes em meios líquidos cristalinos ou em outros meios anisotrópicos quaisquer. Devido a sua simplicidade, esta se faz útil e presente na identificação e caracterização das mais variadas mesofases, por intermédio das texturas que estas exibem quando analisadas pela mencionada técnica, mediante a comparação com texturas já preestabelecidas na literatura. Este fato a torna uma ferramenta padrão e indispensável na área de estudo de cristais líquidos devido à facilidade e rapidez em identificar uma determinada mesofase.

A figura 3.3(a) mostra a foto do microscópio de luz polarizada utilizado neste trabalho. Este microscópio se difere do microscópio comum por conter dois polarizadores dispostos perpendicularmente entre si e posicionados ao longo do caminho óptico do feixe de luz. Um dos polarizadores se encontra abaixo da platina giratória e o outro, denominado de analisador, encontra-se acima do sistema de lentes da objetiva, conforme ilustra a figura 3.3(b).

Esta técnica permite distinguir entre meios isotrópicos e anisotrópicos. Um meio isotrópico

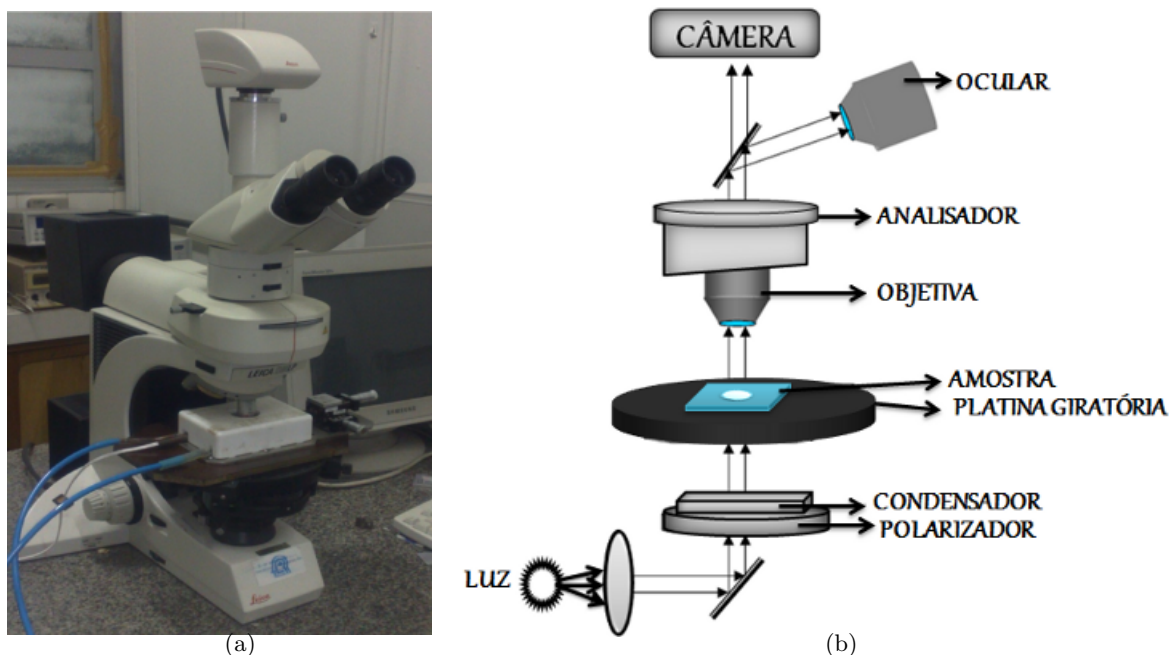


Figura 3.3: Em (a) microscópio óptico de luz polarizada; (b) representação esquemática dos principais componentes do microscópio.

entre polarizadores cruzados é caracterizado por não formar nenhuma imagem na ocular do microscópio, ou seja, nenhuma luz é transmitida pelo analisador. Por outro lado, se o meio for anisotrópico, passa-se a observar uma imagem com tonalidades exuberante em cores na ocular, denominada de textura. A imagem resultante é oriunda da propriedade óptica de anisotropia e esta revela informações a respeito da orientação local do meio ou de sua estrutura. Por meio da imagem, entre outras finalidades, é possível também determinar as temperaturas de transições de fase, que se caracterizam por uma mudança abrupta na dinâmica da textura ou quebra de simetria, defeitos e singularidades topológicas do diretor  $\vec{n}$  impostas por campos externos.

A anisotropia do meio atua como um divisor de feixe (fenômeno de dupla refração), dividindo o raio de luz incidente em dois raios, que saem linearmente polarizados num ângulo de  $90^\circ$  entre si. As cores observadas nas texturas são resultados de uma transmissão irregular da luz branca através do analisador, oriundo da interferência dos raios divididos que são reconciliados no mesmo caminho óptico trazendo informação a respeito do meio.

Para realizar a caracterização e identificação das mesofases e das temperaturas de transição de fase, amostras de cristal líquido foram introduzidas em porta-amostras (capilares e/ou cubetas) e, em seguida, suas extremidades foram seladas com parafilme. Na sequência, o conjunto foi colocado em uma câmera de aquecimento/resfriamento conhecida por *hot-stage*, que se encontra acoplado sobre a platina do microscópio. O modelo utilizado é o mk1000 da Instec, cujo controle



de temperatura tem precisão de  $\pm 0,001$  °C. Este dispositivo Instec, permite também promover uma varredura numa taxa constante de aquecimento ou de resfriamento. Para tal fim, uma câmara digital CCD (resolução de  $1280 \times 1024$  *pixels*) foi acoplada ao microscópio e conectada a um programa de captura de imagens, o que permitiu capturá-las concomitantemente a um ciclo de aquecimento/resfriamento ou apenas em função do tempo.

Com a automatização do sistema, foi possível estudar posteriormente as texturas por meio de uma técnica auxiliar à microscopia, descrita na sequência, e por meio destas inferir algo à respeito do meio, por exemplo, na dinâmica de orientação da amostra e na localização dos pontos de transição de fase.

Ainda cabe salientar que além dos acessórios mencionados, o microscópio óptico de luz polarizada permite adaptar um compensador de Berek, que tem por finalidade medir diretamente a birrefringência óptica do meio ou transformá-lo em um conoscópio.

### 3.3 Processamento de análise digital de imagens

A técnica de processamento de análise digital de imagens na área dos cristais líquidos tem atraído a atenção de vários pesquisadores [83, 84, 85, 86], embora seja ainda uma técnica complementar à microscopia. Até o momento, esta tem se mostrado bastante eficaz na identificação dos pontos de transições de fase e no monitoramento do comportamento dinâmico da textura de uma determinada mesofase, especialmente em mesofases que apresentam uma evolução em sua morfologia praticamente imperceptível quando analisadas apenas por intermédio de imagens capturadas ou olhando diretamente no microscópio.

O programa que realiza o processamento de análise digital de imagens foi elaborado por Anderson e colaboradores em linguagem Delphi no decorrer de seu doutorado [87]. Este programa decompõe as cores da imagem nas três cores primárias RGB (vermelho, verde e azul), conforme ilustra a figura 3.4(a). Para cada cor monocromática decomposta é definida uma função  $b(x, y)$ , onde  $b$  representa a intensidade de cor (tonalidade) na posição  $x$  e  $y$  de uma imagem contínua, plana e retângular.

Pela decomposição das imagens, observa-se que para cada cor monocromática coexistem diversas tonalidades, por exemplo, de vermelho, verde ou azul. Cada tonalidade pode ser representada por um valor, e uma matriz de valores passa a representar uma imagem bidimensional, cada elemento desta matriz é chamado de pixel e estão associados a uma

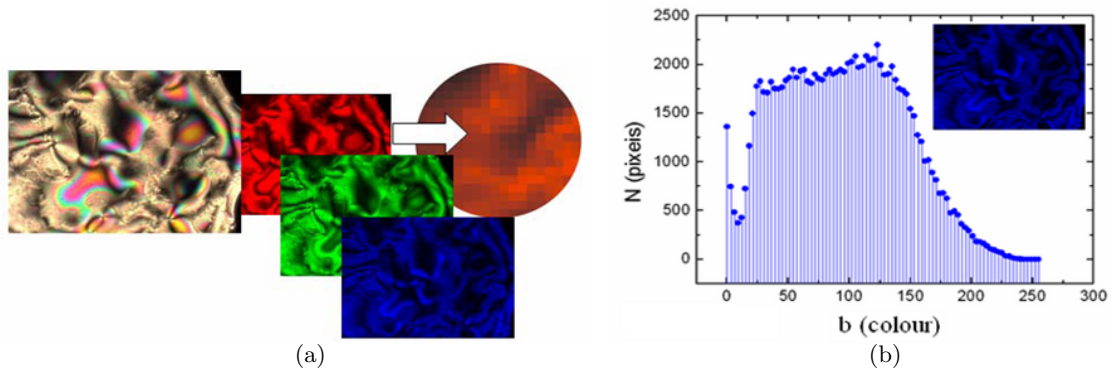


Figura 3.4: (a) Decomposição da tonalidade da textura resultante nos padrões de cores RGB (vermelho, verde, azul); (b) Histograma característico do número de pixels em termos da intensidade do padrão de cor azul (**b**) de uma imagem.

tonalidade. Desta forma, um histograma do número de pixels *versus* a intensidade  $b$  pode ser construído para uma cor monocromática. A figura 3.4(b) exemplifica para a cor azul.

Como resultado do processamento, o programa fornece dois tratamentos estatísticos das cores RGB, o valor médio e o seu desvio padrão. O valor da tonalidade média ( $M_0$ ) de uma cor é definida por meio da integral de superfície delimitada pelas dimensões retangulares da imagem,  $l_x$  e  $l_y$ , como sendo

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

e o desvio padrão da tonalidade é definida pelo segundo momento estatístico:

$$\sigma = \sqrt{M_2}, \text{ onde } M_2 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} (b(x, y) - M_0)^2 dx dy.$$

Em nosso estudo, apenas utilizamos o desvio padrão de cores para análise das transições de fases e no comportamento dinâmico da textura.

### 3.4 Refratometria

A refratometria é uma técnica que permite determinar o índice de refração de meios sólidos cristalinos e líquidos. Neste trabalho foi utilizado um refratômetro analógico de ABBE, modelo 3T Atago com precisão de  $\pm 2 \times 10^{-4}$ , figura 3.4, para obtenção dos índices de refração extraordinário ( $n_e$ ) e ordinário ( $n_o$ ) das fases nemática calamítica liotrópicas.

Seu princípio de funcionamento foi baseado no método do ângulo crítico, este ângulo crítico define uma fronteira ou linha limite bem nítida de claro/escuro, que pode ser visualizada na

ocular do refratômetro. Como o ângulo crítico e o índice de refração dependem do comprimento de onda da luz, uma radiação policromática, por dispersão, não formaria uma região de fronteira nítida como a da figura 3.5(c). Em razão deste fato, o refratômetro de Abbe utiliza uma radiação monocromática ( $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ ) e de um compensador para eliminar uma franja colorida difusa da linha limite, de tal maneira que seja possível visualizá-la de forma bem nítida e, assim, determinar o índice de refração.

O processo de medida consiste em girar o corpo de prismas com o botão de controle da escala graduada até observar a linha limite exatamente sobre o ponto de intersecção de duas retas em forma de  $\times$  que aparecem no campo de visão da ocular. Quando atingida esta configuração, obtém-se diretamente o valor do índice fazendo a leitura da escala graduada do refratômetro.

Para medidas em meios sólidos transparentes, com o refratômetro de Abbe, é utilizada uma luz incidente rasante, figura 3.5(c). Para tal, é necessário que o meio possua duas faces polidas e paralelas. A camada de ar entre o meio e o prisma de medição deve ser eliminada, e para isto utiliza-se uma película líquida entre as duas superfícies para fazer o acoplamento óptico. O índice de refração da amostra deve ser, necessariamente, menor que os índices do prisma principal e do acoplador óptico. Assim, todos os raios de luz incidente na amostra que tiverem um ângulo de refração menor que o ângulo de refração do prisma serão transmitidos, criando-se desta forma uma fronteira clara/escura bem nítida.

Para realizar as medidas dos índices de refração nos cristais líquidos, foi necessário colocar o cristal líquido em um porta-amostras (cubeta de fluxo) retangular, de quartzo, com 1 mm de caminho óptico, adquirida da Hellma. O porta-amostras foi preenchido com auxílio de uma micropipeta e suas extremidades foram seladas com parafilme. Para o alinhamento da fase nemática calamítica, a cubeta foi levada até um eletroímã para induzir uma orientação planar das micelas ao longo do eixo maior do porta-amostras. Esta foi mantida em presença do campo magnético, da ordem de 8 kG, até se observar pela técnica de microscopia uma textura totalmente uniforme. O grau de uniformidade na textura está diretamente associado com o grau de orientação ou alinhamento da referida mesofase.

Após o alinhamento, a amostra foi colocada sobre o prisma principal do refratômetro, conforme ilustra a figura 3.5(b). O bálsamo do Canadá ( $n = 1,53$ ) foi utilizado como acoplador óptico do sistema. O controle de temperatura foi realizado por um banho térmico, com precisão de  $\pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ , conectado aos terminais de circulação de água, localizado no bloco dos prismas. A temperatura da amostra foi controlada pelo sensor térmico do banho e

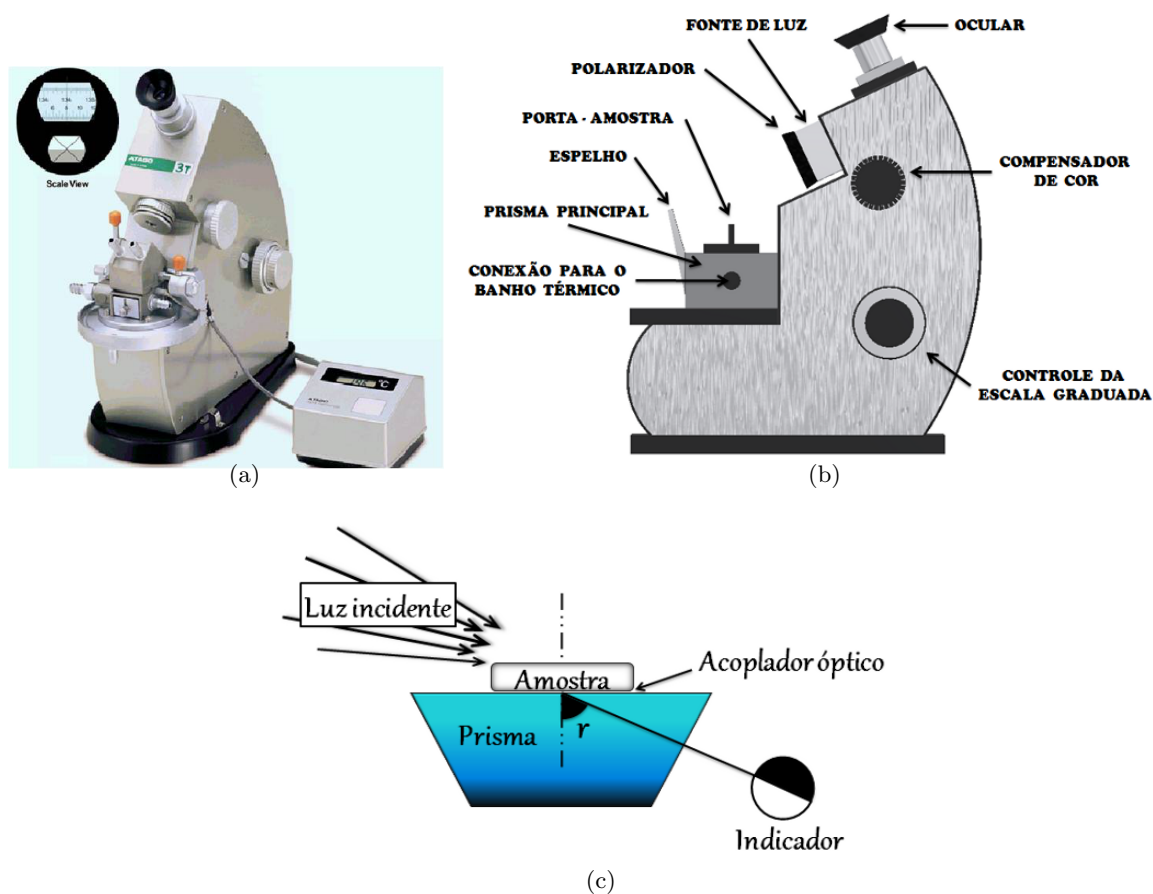


Figura 3.5: (a) Refratômetro analógico de Abbe, modelo 3T Atago. Na parte superior esquerda é mostrado o campo visual da ocular, contendo a escala de medida e a fronteira claro/escuro; (b) Detalhes do refratômetro de Abbe e (c) Princípio de funcionamento do refratômetro, baseado no fenômeno da reflexão total.

também pelo sensor do refratômetro, cuja precisão é de  $\pm 1$  °C.

Como o refratômetro de Abbe é específico para meios isotrópicos e estamos analisando meios anisotrópicos, neste foi acoplado um polarizador junto à fonte de luz monocromática, de modo a determinar ambos os índices de refração presente num meio uniaxial. Quando a direção de polarização da luz coincide com a direção de orientação, ou seja, ao longo do diretor, mede-se o índice de refração extraordinário  $n_e = n_{||}$ ; para uma direção de polarização perpendicular ao diretor, determina-se o índice de refração ordinário  $n_o = n_{\perp}$ .

Ainda com relação à refratometria, utilizamos um refratômetro digital, modelo RX 5000 $\alpha$ , com precisão de  $\pm 4 \times 10^{-5}$ , figura 3.6(a). Este refratômetro utiliza um Peltier como mecanismo interno de aquecimento/resfriamento, que fornece uma precisão na temperatura de  $\pm 0,05$  °C. Uma medida só é realizada pelo sistema quando a temperatura alvo é atingida e estabilizada. Seu princípio de funcionamento também está baseado no método do ângulo crítico, mas

desta vez o método de medição é dado pela reflexão total da luz incidente na interface prisma – amostra, conforme ilustra a figura 3.6(b). A fonte de luz deste equipamento é oriunda de um led emissor com filtro de interferência em 589,3 nm (Sódio D-line). Qualquer difusão cromática oriunda na região de fronteira claro/escuro é automaticamente compensada pelo compensador do equipamento.

Por intermédio deste equipamento, realizamos medidas de índices de refração nas proximidades da transição de fase nemática – isotrópica do composto 5CB. Antes de efetuarmos as medidas, o refratômetro foi calibrado com água destilada e, na sequência, uma pequena quantidade de amostra foi colocada em seu porta-amostra para dar início às medidas, partindo-se da fase nemática em direção a fase isotrópica.

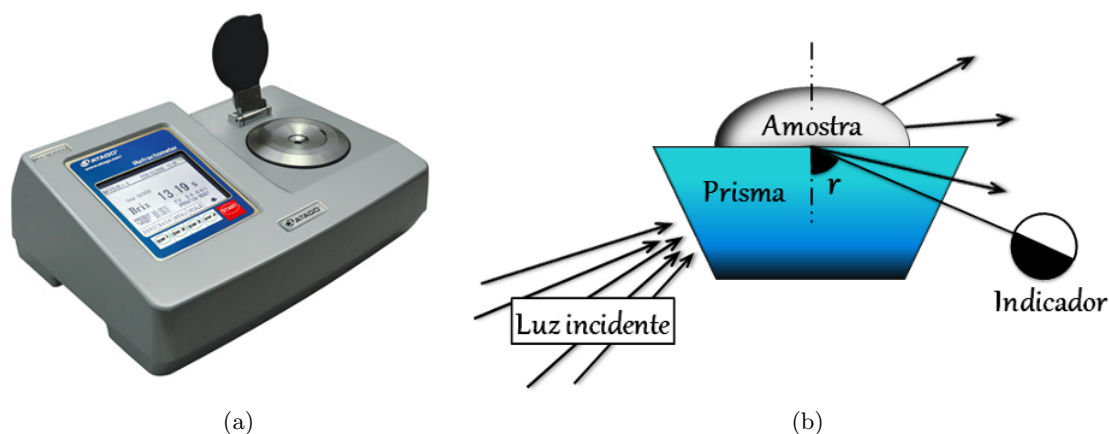


Figura 3.6: Refratômetro digital Atago modelo RX-5000 $\alpha$  (a); (b) Princípio de medida do refratômetro através da reflexão interna total da luz.

### 3.5 Técnica experimental de Z-scan

Nesta seção é apresentada uma descrição do arranjo experimental da técnica de varredura-Z (ou Z-scan) utilizado na aquisição dos parâmetros ópticos não lineares. Na figura 3.7 está ilustrada uma maquete deste arranjo montado na mesa óptica do laboratório, do qual procederam as medidas.

Em maiores detalhes, figura 3.8, este arranjo consiste em transladar a amostra (A) ao longo da direção de propagação do feixe cujo comprimento de onda é igual a 532 nm. Emitido por um laser de estado sólido “diode-pumped solid-state laser (DPSS)” modelo Ventus 532, potência variável de 0 até 1 W, operante no modo transversal eletromagnético 00 ( $TEM_{00}$ ) o qual gera um feixe com perfil de distribuição espacial de intensidade gaussiano. A translação da amostra é

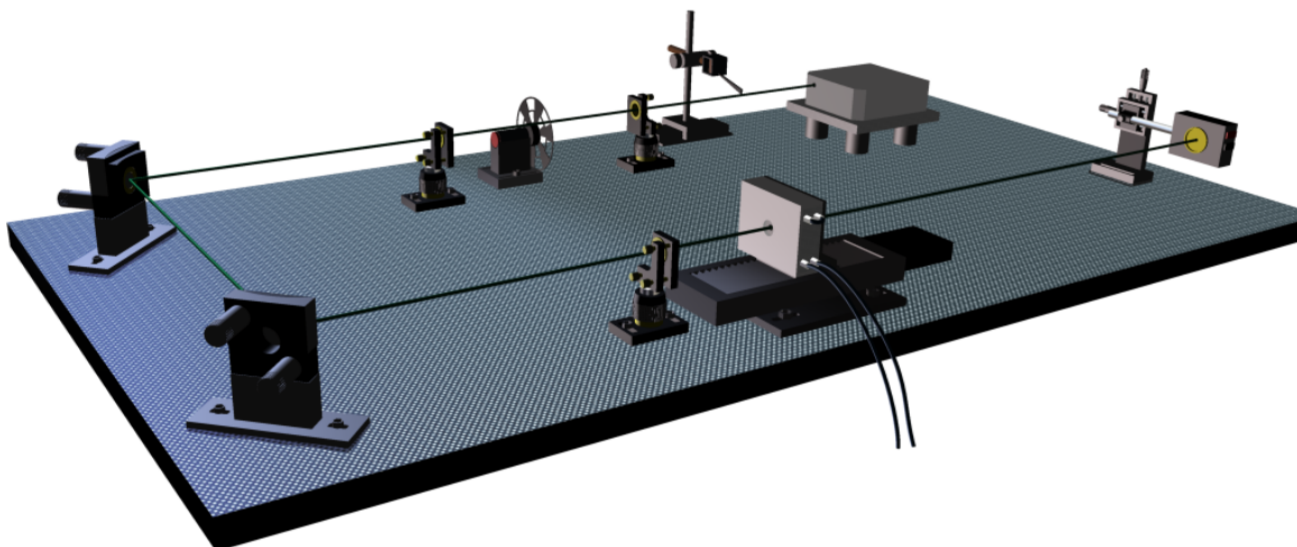


Figura 3.7: Maquete ilustrativa da mesa óptica que compõem o arranjo experimental da técnica de Z-scan.

realizada em relação ao plano focal da lente com a utilização de uma base móvel controlada por um motor de passo, cujo deslocamento ocorre desde uma posição  $-z$  até  $+z$  passando pelo foco da lente  $L_3$ ,  $-z$  e  $+z$  corresponde à posição da amostra antes e depois do foco, respectivamente. O movimento é realizado em passos de comprimento e velocidades ajustáveis.

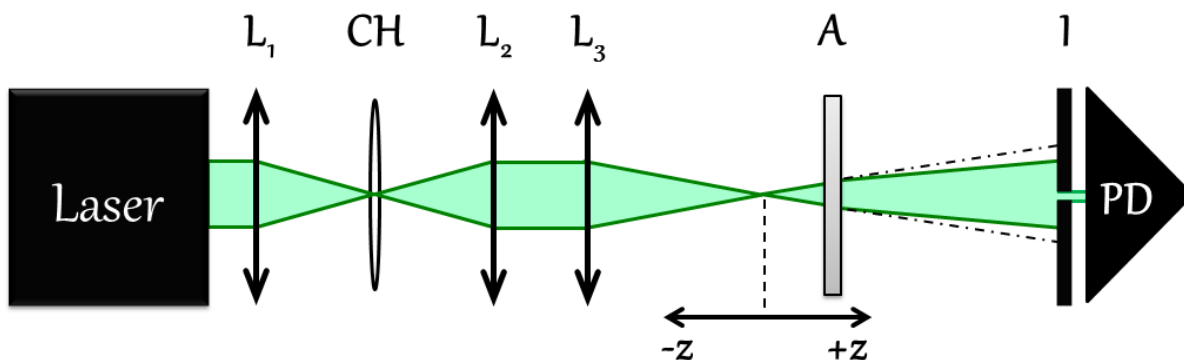


Figura 3.8: Descrição dos principais itens que compõem o arranjo experimental da técnica de varredura-Z.  $L_{1,2,3}$ : Lentes; **A**: Amostra; **CH**: *Chopper*; **I**: Íris e **PD** Fotodetector.

A modulação do feixe foi feita com um *chopper* (CH) (Standford Research System – SR540) numa frequência de 18 Hz. Este se encontra posicionado exatamente sobre o foco da lente  $L_1$ , com o objetivo de diminuir o tempo de subida do pulso incidente na amostra (tempo de resposta) e, na sequência, uma lente  $L_2$  é introduzida para restabelecer ou modificar o diâmetro do feixe, possibilitando variar o grau de focalização do feixe sobre a amostra. Em um campo distante da

amostra é posicionado o detector fotodiodo (PD) e, a sua frente, uma íris (I). A finalidade da íris é detectar sutis mudanças na região central do feixe após este ser transmitido pela amostra.

A aquisição do sinal é realizada por um osciloscópio (Tektronix – TDS3012). Toda sistematização (*chopper*, base de translado, aquisição dos dados (osciloscópio) e obturador) do arranjo experimental é controlado por um PC, intermediado por um programa de controle e aquisição de dados, desenvolvido no próprio laboratório de cristais líquidos da UEM, por Newller [88].

### 3.5.1 Acondicionamento e orientação das amostras

As amostras liotrópicas investigadas por Z-scan foram inseridas em uma cubeta de vidro de 1 mm de caminho óptico. O controle de temperatura se deu através de uma câmara de aquecimento ou resfriamento controlada unicamente por um banho térmico (Heto – HMT200) com estabilidade de  $\pm 0,01$  °C. As amostras foram acomodadas em seu interior por intermédio de uma peça confeccionada com as mesmas dimensões internas da câmara e da própria cubeta, figura 3.9.

Em meios uniaxiais, para determinar o índice de refração não linear ordinário e extraordinário, é necessário que a amostra esteja orientada. Para este fim, existe uma abertura na peça confeccionada que permite introduzir dois imãs de neodímio, e assim manter a amostra em presença de campo magnético ou orientação forçada durante todo o processo de medida. A intensidade do campo na região de abertura no qual o feixe atravessa a amostra é da ordem de 3,2 kG.

Um procedimento de dopagem foi realizado com a finalidade de facilitar e minimizar o tempo de orientação da amostra. A dopagem deu-se com ferrofluido à base de água, diluído 80% em água deuterada, em uma concentração aproximada de 1,5  $\mu\text{L}$  por grama de amostra.

Com relação à amostra termotrópica 5CB, esta foi confinada, por capilaridade, em porta-amostras de espaçamento interno de 25  $\mu\text{m}$  e com tratamento superficial, que induz um alinhamento planar e uniforme da fase nemática, confeccionados com tecnologias industriais de fabricação de displays, disponíveis no CTI Renato Archer. Após o preenchimento dos porta-amostras, o conjunto foi selado com cola ultravioleta, para este fim o mesmo foi inserido em uma câmara de polimerização UV por um tempo médio de quarenta minutos para que ocorresse a cura do pré-polímero.

A figura 3.10 exibe as configurações experimentais utilizadas para determinar os dois índices

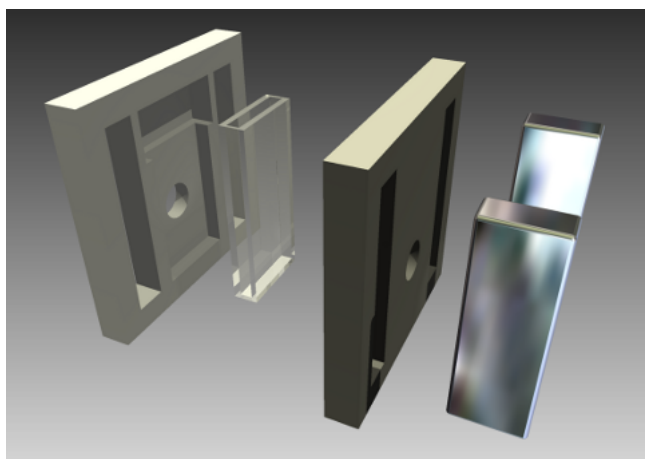


Figura 3.9: Peça confeccionada em alumínio, para acomodação do porta-amostra (cubeta) e dos ímãs de neodímio dentro da câmara de aquecimento/resfriamento, utilizada nas medidas de Z-scan.

de refração não lineares das respectivas fases nemáticas uniaxiais: liotrópica ( $N_C$ ) e termotrópica ( $N$ ).

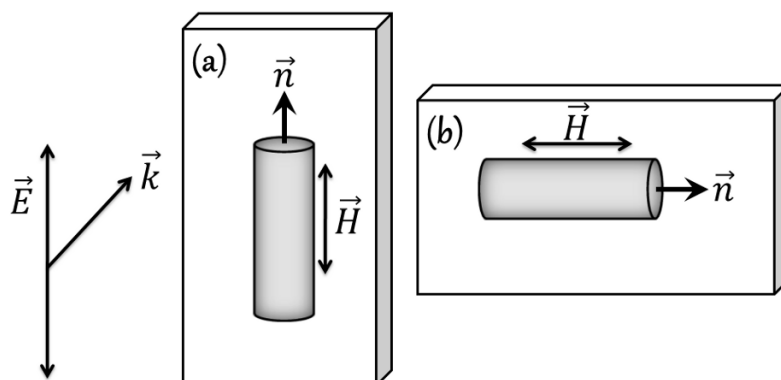


Figura 3.10: Configuração experimental do diretor  $\vec{n}$  em relação a direção de polarização do campo elétrico óptico  $\vec{E}$  do laser, para determinação dos índices de refração não lineares  $n_{2\parallel}$  (a) e  $n_{2\perp}$  (b). Também é mostrado a configuração geométrica entre o campo magnético  $\vec{H}$ , o diretor  $\vec{n}$ , o  $\vec{k}$  vetor de onda.

### 3.6 Espectrofotometria

A técnica de espectrofotometria ultravioleta e visível (UV-VIS) constitui parte importante desse trabalho, pois é um dos métodos analíticos mais utilizados na caracterização de materiais. Pode ser aplicada nos estudos de uma grande variedade de moléculas orgânicas e inorgânicas, de macromoléculas, como por exemplo, as micelas oriundas dos cristais líquidos liotrópicos investigados neste trabalho.



Com esta técnica, comumente se investiga o espectro de transmitância ou de absorbância em função do comprimento de onda, decorrente da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. A transmitância,  $T$ , é definida como a razão da intensidade da radiação emergente da amostra ( $I$ ) pela intensidade da radiação incidente ( $I_o$ ):

$$T = \frac{I}{I_o},$$

e a absorbância,  $A$ , se define como o logaritmo na base dez do recíproco da transmitância:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log(T).$$

Os espectrofotômetros, de modo geral, variam em sua complexidade e desempenho. Entretanto, todos eles consistem de cinco componentes principais: uma fonte de luz policromática, um monocromador, um porta-amostras, um detector e um dispositivo de processamento de dados (computador). Na figura 3.11 é ilustrado o esquema de um espectrofotômetro convencional.

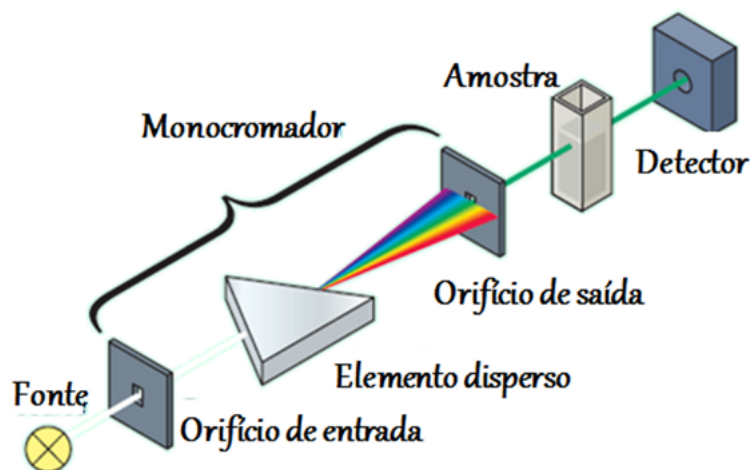


Figura 3.11: Esquema dos componentes principais de um espectrofotômetro convencional de feixe único.

Como procedimento de medida, em um espectrofotômetro de feixe único, é primeiramente determinada uma medida do espectro de transmitância do solvente (o branco)<sup>1</sup>. Na sequência, substitui-se o porta-amostra por outro idêntico com a amostra dissolvida no mesmo solvente, para se obter um segundo espectro. Assim, o espectro da transmitância (absorbância) da amostra

<sup>1</sup>O branco ou *baseline* de um espectro de transmitância (absorbância) é de 100% (0%), porque o mesmo é definido como “sem sinal presente”.

é determinada pela intensidade de luz ( $I$ ) transmitida pela amostra comparado com a intensidade de luz ( $I_0$ ) transmitida pelo branco. Isso feito ao mesmo tempo para cada comprimento de onda.

### 3.6.1 Espectroscopia de luz polarizada

Na técnica de espectrofotometria de absorção usual não se leva em consideração à orientação de polarização da luz incidente e das moléculas. Contudo, na espectroscopia de dicroísmo linear (espectroscopia de luz polarizada) esta dependência é levada em conta. Esta técnica é usada nos estudos de moléculas ou macromoléculas anisotrópicas que estejam orientadas, por exemplo, no estudo de cristais líquidos, polímeros e sistemas biológicos.

A espectroscopia de luz polarizada difere da convencional pelo fato da amostra estar orientada e situada entre dois polarizadores, conforme ilustra a figura 3.12 para uma amostra constituída de moléculas (micelas) uniaxiais prolatas.

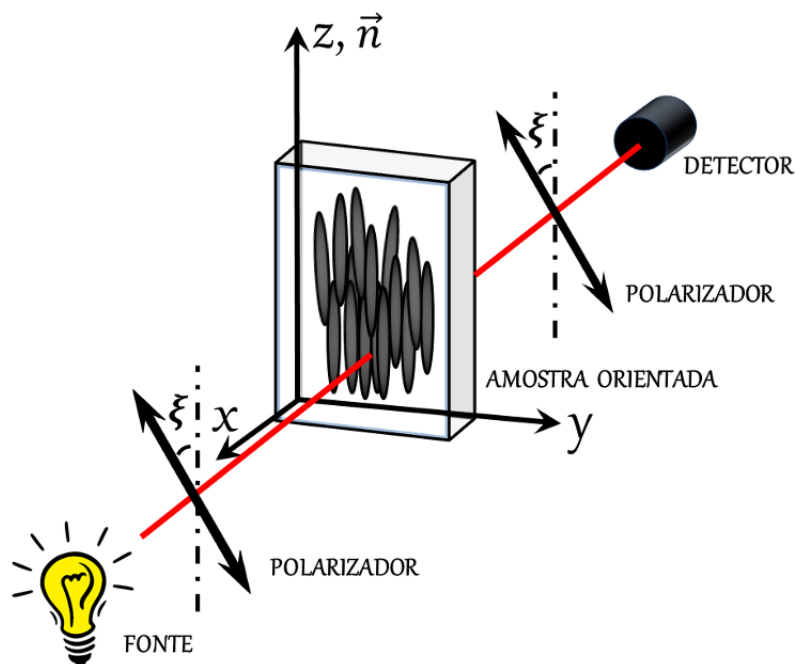


Figura 3.12: Ilustração da montagem do arranjo experimental inserido no compartimento do espectrofotômetro Varian, modelo Cary-50. Os polarizadores são de calcita (Prismas Gran-Taylor),  $\alpha$  é o ângulo entre o diretor nemático ( $\vec{n}$ ) e a direção de polarização do campo elétrico emitido pela fonte do espectrofotômetro.

Na figura 3.13 é exibido uma fotografia do espectrofotômetro Varian, modelo Cary-50, utilizado no estudo das amostras liotrópicas. Como se trata de um equipamento convencional, neste foi adaptado no seu porta-amostra uma peça que permite acomodar uma cubeta, ímãs, polarizadores e manter um controle térmico através de um banho termostático. A figura 3.14 ilustra a peça confeccionada com todos os acessórios



Figura 3.13: Espectrofotômetro UV-Vis Cary-50.

utilizados para o estudo do dicroísmo linear das amostras em questão.

Para garantir um bom controle térmico sobre as amostras, foi confeccionada uma peça em cobre, sendo esta encaixada em outra confeccionada em tecnil para minimizar a troca de calor com o ambiente. O controle de temperatura foi obtido por banho termostático, da marca Microquímica, modelo MQBMP-01, com precisão de  $\pm 0,02$  °C.

No presente estudo, as amostras foram inseridas em cubeta de fluxo de quartzo com caminho óptico de  $500 \mu\text{m}$ , da Hellman. Na sequência selada com parafilme e esmalte. Como se trata de um meio anisotrópico, este foi orientado no próprio porta-amostra por um período de 24 horas em um campo magnético da ordem de 3 kG. Após o tempo transcorrido, as medidas só tiveram início quando uma textura completamente uniforme fosse observada no microscópio óptico de luz polarizada.

O espectro da transmitância ordinária ( $T_{\perp}$ ) e da extraordinária ( $T_{\parallel}$ ) foram obtidos na região do visível, de 400 nm a 700 nm. Para isto, foram utilizados dois polarizadores de calcita Gran Taylor, paralelos entre si, posicionados antes e após a amostra. Deste modo, obteve-se uma medida do dicroísmo linear na fase nemática em função do comprimento de onda e da temperatura.

Para o espectro do branco, a cubeta foi preenchida com  $D_2O$  (ou  $H_2O$ ) e colocada no mesmo arranjo. Dois espectros da transmitância foram obtidos, um com incidência paralela e outro perpendicular.

O sinal da transmitância obtido pela espectrofotometria de luz polarizada para um meio

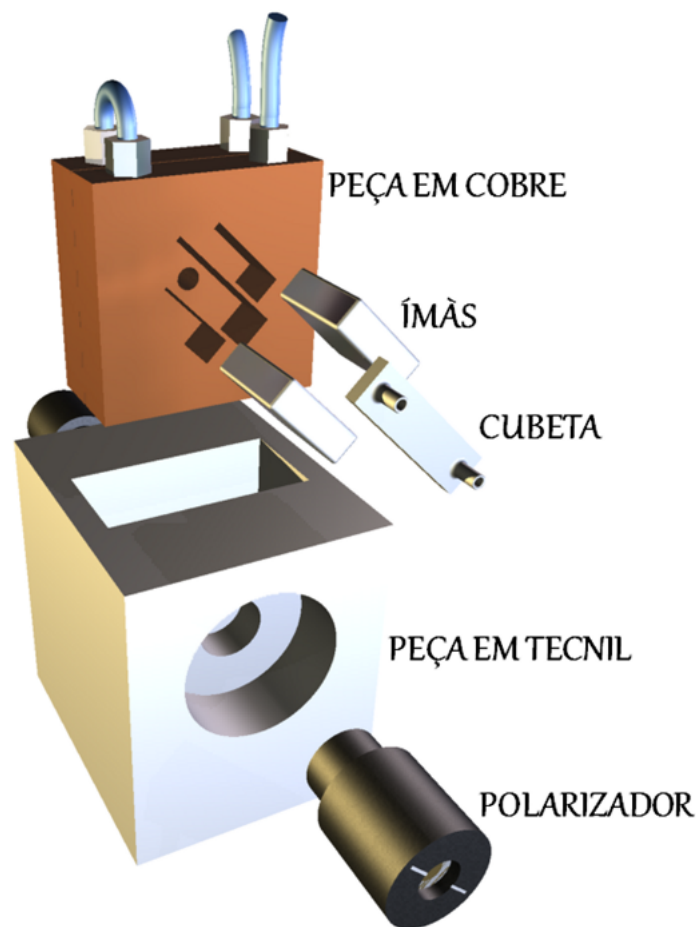


Figura 3.14: Maquete do porta amostra utilizado para medidas de transmitância ordinária e extraordinária.

uniaxial absorvedor com o eixo óptico orientado com um ângulo  $\xi$  em relação aos dois polarizadores, conforme ilustra a figura 3.12, é dado por [89]:

$$T = T_{\parallel} \cos^4(\xi) + T_{\perp} \sin^4(\xi) + \left( \frac{T_{\parallel} T_{\perp}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \cos(\Delta\varphi) \sin^2(2\xi), \quad (3.1)$$

onde  $\Delta\varphi = 2\pi \Delta n d/\lambda$  é a diferença de fase,  $T_{\parallel} = \exp(-4\pi \alpha_{\parallel} d/\lambda)$  e  $T_{\perp} = \exp(-4\pi \alpha_{\perp} d/\lambda)$  são as transmitâncias em  $\xi = 0$  e  $\xi = \frac{\pi}{2}$ , respectivamente.

No procedimento de orientação da amostra, o banho térmico foi ajustado a uma temperatura que corresponderia à fase nemática. Na sequência, eleva-se (baixa-se) a temperatura do banho em direção a fase isotrópica (isotrópica reentrante) com pequenos incrementos na temperatura. A cada incremento, espera-se o sistema chegar ao equilíbrio térmico para realizar duas medidas.

Uma correspondendo a um espectro com o diretor nemático paralelo à direção de polarização da luz ( $\xi = 0$ ) e a outra com o diretor perpendicular ( $\xi = \frac{\pi}{2}$ ), respectivamente. Nesta circunstância, o sinal da transmitância ( $T$ ) e o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) segundo a equação (3.1) ficam expressos por

$$T_{\parallel} = e^{-4\pi\alpha_{\parallel}d/\lambda} \Rightarrow \alpha_{\parallel} = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln(T_{\parallel}), \quad (3.2)$$

$$T_{\perp} = e^{-4\pi\alpha_{\perp}d/\lambda} \Rightarrow \alpha_{\perp} = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln(T_{\perp}).$$

Na equação acima  $T_{\parallel}$  ( $T_{\perp}$ ) e  $\alpha_{\parallel}$  ( $\alpha_{\perp}$ ) são as componentes extraordinárias (ordinárias) da transmitância e do coeficiente de absorção, respectivamente. Os espectros dos coeficientes de absorção no intervalo de existência das fases nemáticas calamíticas foram obtidos pela equação (3.2), a partir dos sinais da transmitância.

# Capítulo 4

## Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo apresentar-se-ão os resultados obtidos, com as técnicas experimentais apresentadas, para as misturas liotrópicas compostas por  $KL/DeOH/D_2O$  e  $TTAB/DeOH/H_2O$ , e para o composto termotrópico 5CB.

Em primeiro momento serão apresentados os resultados de caracterização das mesofases liotrópicas:  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$ ,  $N_C \Leftrightarrow I$  e termotrópica  $N \Leftrightarrow I$ ; por microscopia, análise digital de imagens e refratometria. Na sequência, o comportamento não linear de origem térmica, índice de refração não linear, é investigado sob o ponto de vista do modelo de teórico de Sheik-Bahae e de Lente térmica. Os resultados são interpretados em termos do comportamento de  $dn/dT$  e, além disto, os modelos são correlacionados para a fase nemática calamítica. Por último, é apresentado os resultados relacionados à técnica de espectroscopia de luz polarizada, como o coeficiente de absorção linear e a razão dicróica. A partir destes resultados calculou-se o parâmetro de ordem para as fases  $N_C$  e  $N$ . Com relação à sequência de fase  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$ , determinou-se a entropia do sistema, baseando-se no resultado da entropia de cores concedida pela técnica de processamento de análise digital de imagens e pelo modelo teórico de Maier-Saupe.

### 4.1 Texturas nemáticas

Por microscopia, caracterizou-se a fase nemática calamítica ( $N_C$ ) liotrópica compreendida entre duas fases isotrópicas, uma reentrante ( $I_{RE}$ ) a baixa temperatura e a outra ( $I$ ) usual em alta temperatura, conforme previsto no diagrama de fase em que a Amostra-1 foi baseada. Na sua caracterização, a amostra de cristal líquido foi introduzida, por sucção, em capilares planos (*microslides*) com 200  $\mu\text{m}$  de espessura interna, adquiridos da Vitro Dynamic.

Depois de preenchidos, os capilares tiveram suas extremidades seladas com parafilme e foram colocados na câmara de aquecimento/resfriamento do *hot-stage*, e submetida a um ciclo de aquecimento, partindo da fase isotrópica reentrante (fig. 4.1(a)) a uma taxa constante de  $0,06\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Da figura 4.1(a) para 4.1(b), observa-se o surgimento de uma textura *schieleren* na transição de fase  $I_{RE} \Rightarrow N_C$ . Esta textura sofre mudanças visíveis ao longo de toda fase nemática, que reflete num efeito de reorientação do diretor em função concomitante da temperatura e do tempo em direção a um alinhamento planar, que, por sua vez, reflete na amplificação dos domínios ou regiões de tom alaranjado vivaz. Na figura 4.1(c) é exibido a máxima evolução na textura, em termos de domínios, que corresponde a uma configuração de menor energia do que a inicial, antes de a amostra transitar para a fase isotrópica. Ainda nesta figura, observa-se também uma redução no contraste da tonalidade alaranjada em relação à figura anterior devido à proximidade desta com a fase *I*. Isso se deve a uma diminuição na correlação orientacional molecular/micelar e, conseqüentemente, é observada uma desorientação do meio, ocasionando uma quebra de simetria orientacional até então existente. Isto reflete no surgimento de pequenos domínios escuros e, em geral, um escurecimento progressivo e global da textura momento antes desta evoluir (transitar) para a fase isotrópica. Na fase isotrópica, figura 4.1(d), a textura aparece completamente escura.

A mesma seqüência de fase foi também investigada empregando a mesma metodologia utilizada nas medidas de Z-scan. Neste caso, a amostra foi dopada com ferrofluido, inserida numa cubeta com 1 mm de caminho óptico e mantida em presença de campo magnético durante todo processo de varredura, por intermédio do porta-amostra utilizado nas medidas de Z-scan, ilustrado na seção 3.5.1. Nesta análise, a amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de  $0,03\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , iniciando-se na fase  $I_{RE}$ . As texturas obtidas são apresentadas na figura 4.2.

Na figura 4.2(a), é observado uma textura escura correspondente a fase isotrópica reentrante. A transição de fase  $I_{RE} \Rightarrow N_C$  é exibida na figura 4.2(b), nesta se observa o surgimento da fase nemática da esquerda para direita devido o gradiente térmico. Contudo, um fenômeno pré-transicional é observado nesta transição, isto é, no meio nemático se observa domínios isotrópicos elípticos e circulares. O mesmo efeito foi também observado por Puica [90] numa outra mistura liotrópica, porém sua observação ocorreu na transição de fase  $N_C \Rightarrow I$  para uma amostra  $N_C$  previamente orientada, com alinhamento planar e uniforme. Segundo seu trabalho, os domínios isotrópicos estão praticamente orientados com os eixos longos paralelos a direção de

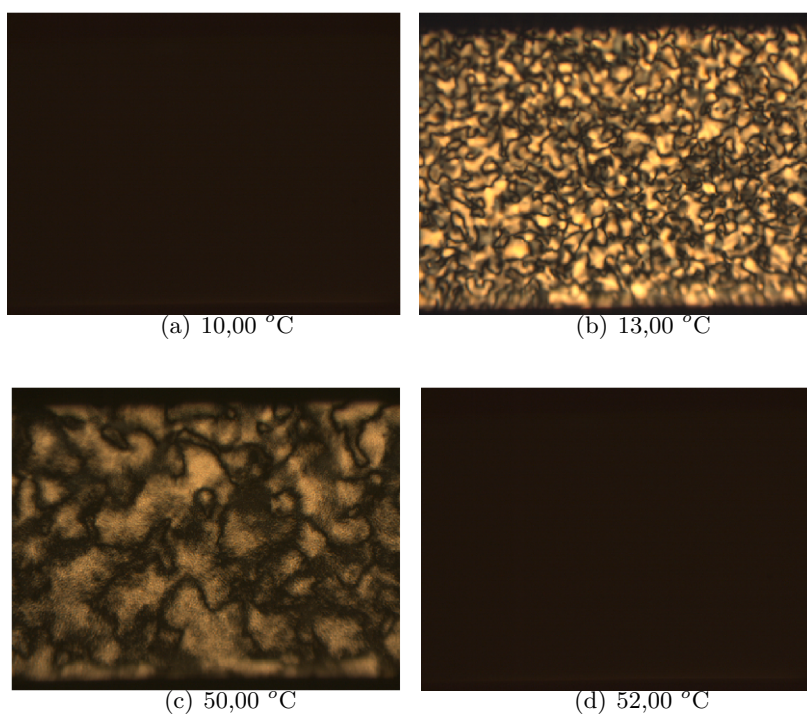


Figura 4.1: Texturas nemáticas, sistema  $KL$ , obtidas por microscopia óptica de luz polarizada com ampliação de 50 vezes. (a)  $I_{RE}$ ; (b)  $I_{RE} \Rightarrow N_C$ ; (c)  $N_C \Rightarrow I$  e (d)  $I$ .

alinhamento, e crescem em número e dimensão com o incremento da temperatura no range de temperatura em que coexistem a fase nemática  $\Leftrightarrow$  isotrópica, antes de toda amostra se tornar isotrópica. Por outro lado, na presente análise com ímã permanente, observou-se o efeito oposto ao longo da transição  $I_{RE} \Rightarrow N_C$ , visto que a transição ocorreu no sentido inverso.

Na figura 4.2(c), obtida três minutos após a anterior, é possível observar a quase inexistência dos domínios ao longo da imagem. A homogeneidade na textura revela um alinhamento praticamente uniforme 13 minutos após a transição de fase. Em torno de 30 minutos, figura 4.2(d), observa-se um completo alinhamento ao longo de toda extensão da textura com uma tonalidade viva alaranjada. Por fim, esta varredura revela que a amostra  $N_C$  dopada tende atingir um alinhamento uniforme, nas configurações especificadas, em torno de 30 minutos após esta transitar da fase isotrópica.

Na sequência, caracterizou-se a Amostra-2. Para este fim, a mesma foi também inserida em capilar de  $200 \mu\text{m}$  e seus extremos selados com parafilme. Esta foi submetida a uma taxa de resfriamento de  $0,02 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , iniciando-se na fase isotrópica, com temperatura inicial de  $28,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As texturas obtidas são exibidas na figura 4.3. Na figura 4.3(a), observa-se uma ausência de textura (cores), correspondente a fase isotrópica  $I$ . Na sequência, fig. 4.3(b), o surgimento



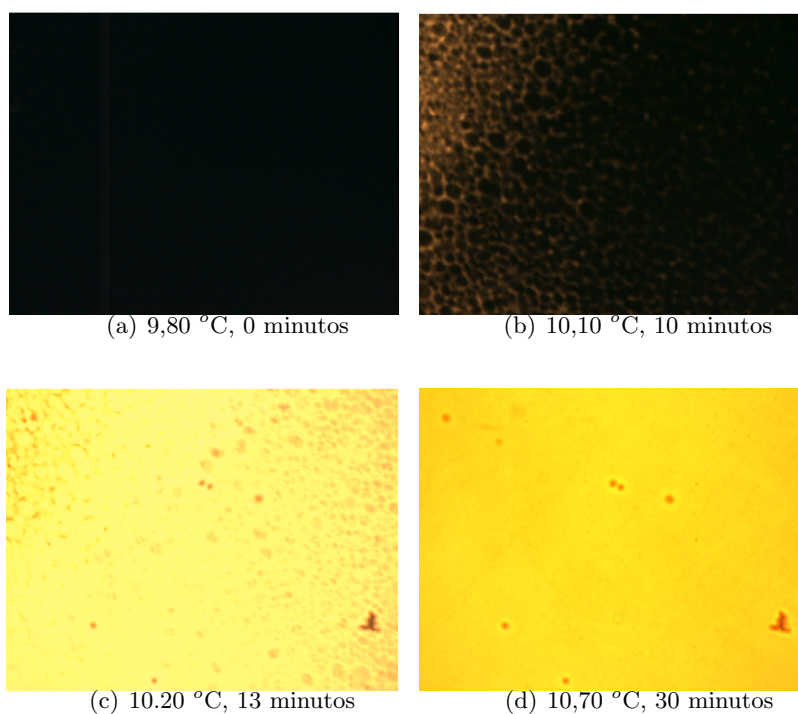


Figura 4.2: Texturas nemáticas, sistema  $KL$ , obtidas por microscopia em função da temperatura, sob presença de campo magnético e ampliação de 50 vezes. (a)  $I_{RE}$ ; (b)  $I_{RE} \Rightarrow N_C$ ; (c) e (d)  $N_C$ .

de uma textura *schieleren* é observado da direita para esquerda em razão do gradiente térmico. Esta mudança reflete a transição de fase  $I \Rightarrow N_C$ . Na figura subsequente, corresponde a textura da fase  $N_C$  logo após transição de fase  $I \Leftrightarrow N_C$ . A tonalidade escurecida desta textura tende a evoluir para uma textura alaranjada mais viva, conforme a figura 4.3(d). Mudança esta decorrente do efeito de orientação planar do diretor da respectiva mesofase.

Em analogia com a fase nemática calamítica, averiguou-se também, por microscopia, a fase nemática ( $N$ ) termotrópica do composto 5CB. Para obtenção das texturas, confinou-se a amostra em capilar de  $200 \mu\text{m}$  e sob aquecimento, a uma taxa constante de  $0,03 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , partindo da fase nemática, se obteve as texturas exibidas na figura 4.4. Em todo domínio da fase  $N$ , constatou-se visualmente nenhuma mudança significativa em termos de textura, conforme ilustra as figuras 4.4(a) e 4.4(b). Contudo, nas proximidades da transição de fase  $N \Rightarrow I$ , figura 4.4(c) a 4.4(d), ocorre uma mudança abrupta num estreito range de temperatura da ordem de  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

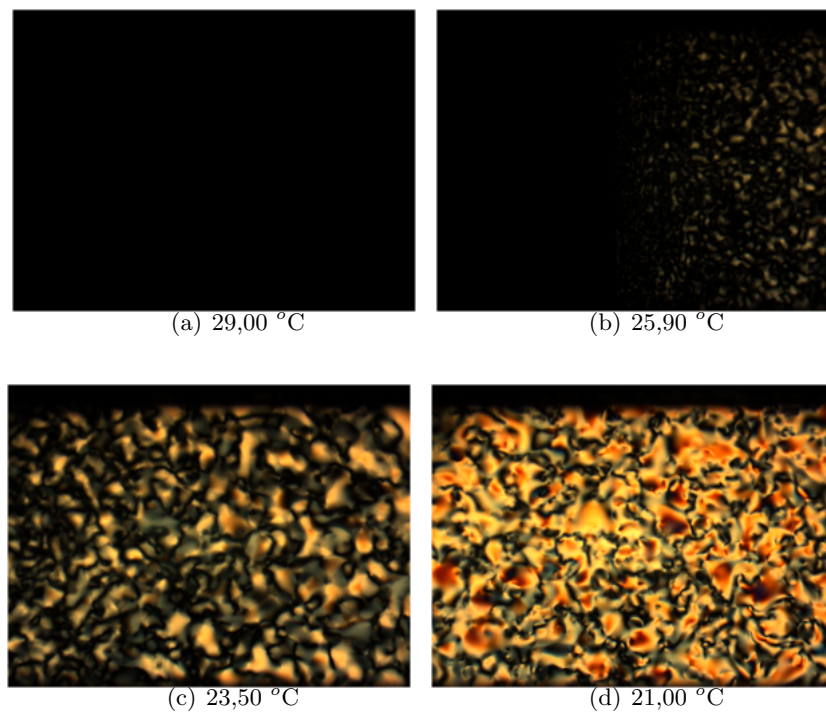


Figura 4.3: Texturas nemáticas, sistema TTAB, obtidas por microscopia em função da temperatura, com ampliação de 50 vezes. Em (a) fase isotrópica ( $I$ ); (b) transição de fase isotrópico – nemático calamítico ( $I \Rightarrow N_C$ ) e (c) e (d) fase  $N_C$ , respectivamente.

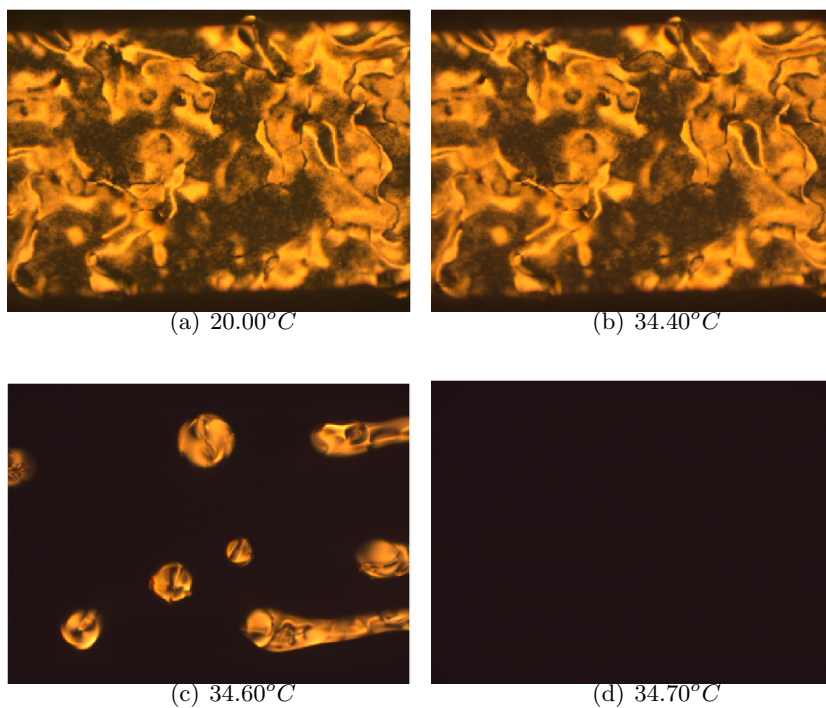


Figura 4.4: Texturas nemática do 5CB obtidas por microscopia, ampliação de 50 vezes. Em (a) e (b)  $N$ , (c)  $N \Rightarrow I$  e (d)  $I$ .

## 4.2 Análise digital de imagens

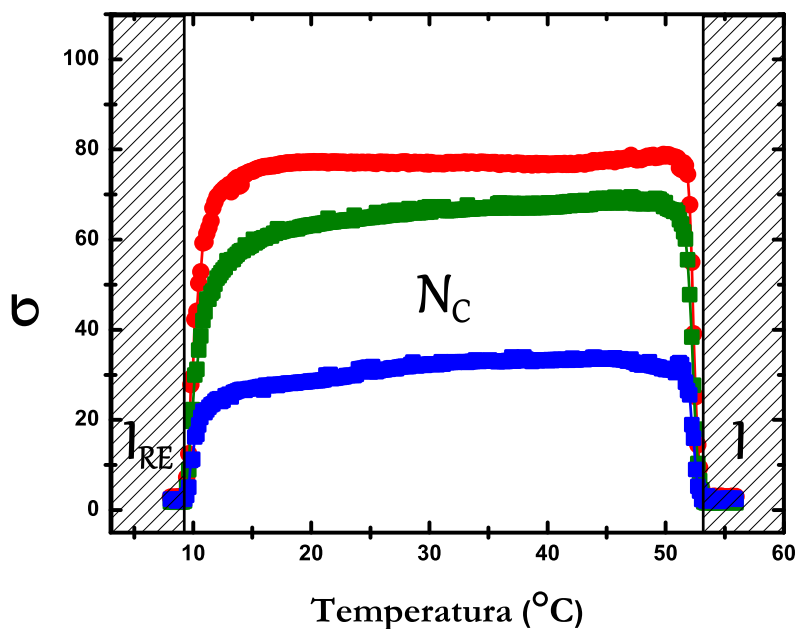
As imagens capturadas por microscopia durante o processo de varredura foram submetidas a um tratamento estatístico das cores RGB, realizado via software, obtendo como resposta o desvio padrão ( $\sigma$ ) das cores primárias.

Na figura 4.5 é mostrada a análise digital das respectivas texturas liotrópicas exibidas nas figuras 4.1 e 4.3. Esta figura mostra um comportamento de  $\sigma$  bastante similar para ambos os compostos, tanto no range da fase nemática quanto nas proximidades dos pontos de transição de fase. Essa similaridade reflete em um comportamento em comum, em termos da dinâmica das texturas exibidas pelos mesmos.

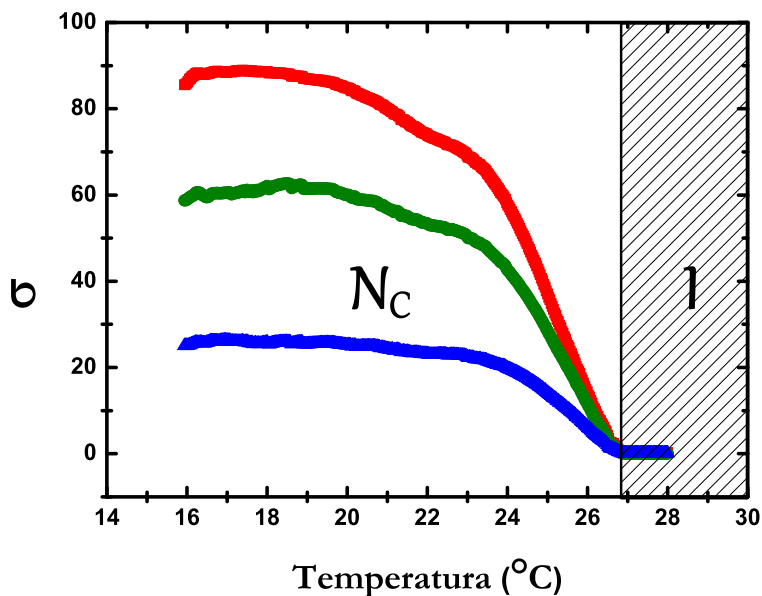
Para Amostra-1, fig.4.5(a), é observado um aumento abrupto de  $\sigma$  na transição  $I_{RE} \Rightarrow N_C$  devido o surgimento da textura *schieleren*. Na fase nemática, observa-se um aumento (variação) mais tênue de  $\sigma$  até nas proximidades da transição para fase isotrópica. Este comportamento é resultado do efeito de reorientação do diretor em direção a um alinhamento planar. Nas vizinhanças da transição de fase  $N_C \Rightarrow I$ , ocorre uma redução no valor de  $\sigma$  e esta se torna cada vez mais íngreme quanto mais próxima a amostra está da temperatura de transição de fase. Acima da mencionada temperatura,  $\sigma$  torna-se constante e similar a fase isotrópica reentrante, isto é, torna-se um valor de mínimo.

Na figura 4.5(b), observa-se o comportamento de  $\sigma$  para Amostra-2 em função da temperatura. O valor de mínimo que ocorre em alta temperatura representa a fase isotrópica  $I$ . Decrescendo a temperatura, é constatado a transição de fase  $I \Rightarrow N_C$  através dos valores crescentes de  $\sigma$ , decorrente do surgimento e predomínio das texturas *schieleren* em relação a fase isotrópica. Embora este gráfico esteja alargado, em razão do estreito range da fase nemática, é possível constatar a grande similaridade entre os compostos liotrópicos, principalmente quando se compara o desvio padrão da Amostra-2 com o da Amostra-1, nas proximidades da transição  $I \Rightarrow N_C$  e  $I_{RE} \Rightarrow N_C$ , respectivamente.

Em comparação com as texturas nemáticas liotrópicas, a textura da fase nemática termotrópica *5CB* não apresenta a mesma dinâmica quando comparados, isto é, a orientação do diretor na fase nemática calamítica se tem demonstrado mais vulnerável ao efeito de reorientação do que o nemático. Este fato implica num comportamento de  $\sigma$  linear em todo range da fase nemática, inclusive nas proximidades da transição de fase  $N \Rightarrow I$ . Este comportamento, segundo o gráfico do desvio padrão, figura 4.6, é revelado por uma simples e abrupta descontinuidade,



(a)



(b)

Figura 4.5: Desvio padrão ( $\sigma$ ) das cores RGB (vermelho, verde, azul) em função da temperatura para as sequências de fases liotrópicas: (a)  $I_{RE} \Rightarrow N_C \Rightarrow I$  e (b)  $N_C \Rightarrow I$ .

em forma de degrau, num estreito intervalo de temperatura em torno do ponto de transição de fase, onde a textura nemática sofre mudanças visíveis. Aqui, os valores de mínimo de  $\sigma$  também correspondem a fase isotrópica.

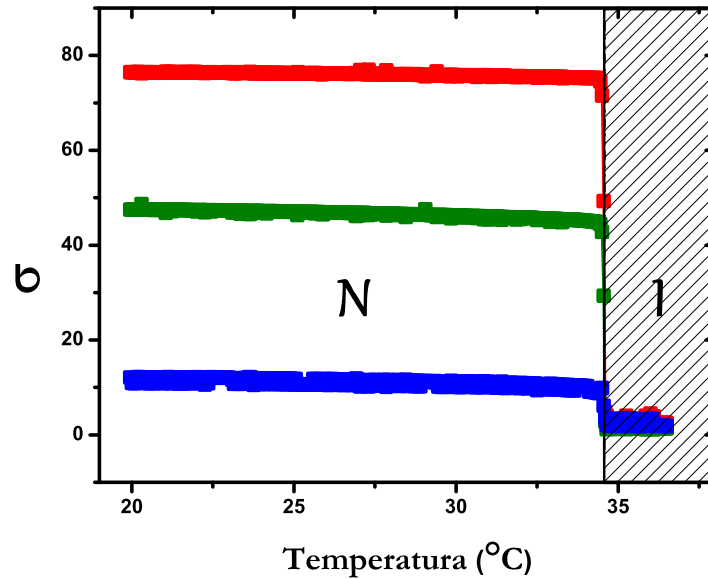


Figura 4.6: Desvio padrão ( $\sigma$ ) das cores RGB em função da temperatura para a sequência de fase  $N \Rightarrow I$ , composto 5CB.

### 4.3 Medidas de índice de refração

No campo da óptica linear, a caracterização das fases nemáticas uniaxiais é obtida pela determinação dos índices de refração ordinário ( $n_o = n_{\perp}$ ) e extraordinário ( $n_e = n_{\parallel}$ ). Estes são parâmetros macroscópicos que não só permitem classificar o meio uniaxial como sendo positivo ou negativo de acordo com o sinal da birrefringência óptica  $\Delta n = n_e - n_o$ , como também obter parâmetros microscópicos do meio através da relação de Clausius Mossoti ou o parâmetro de ordem escalar  $S$  usando o procedimento de Vuks.

#### 4.3.1 Sistema KL: Amostra-1

Na figura 4.7, é exibido o comportamento do índice de refração com a temperatura para sequência de fase  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$ . Em baixa temperatura, é observada apenas a existência de um único índice de refração correspondendo a fase isotrópica reentrante ( $I_{RE}$ ). Em aquecimento, este se divide em duas partes na transição de fase  $I_{RE} \Rightarrow N_C$ , um sendo o índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e o outro o extraordinário ( $n_e$ ). Após a temperatura de transição, observa-se que  $n_o$  cresce até um certo valor com o incremento da temperatura enquanto  $n_e$  diminui. Na sequência, ambos os índices de refração decrescem numa taxa praticamente constante até nas proximidades da fase isotrópica ( $I$ ). Nas vizinhanças da temperatura de transição  $N_C \Rightarrow I$ ,  $n_o$

decrece mais rapidamente e  $n_e$  torna-se crescente até que ambos coalescem num único valor (isto é,  $n_e = n_o$ ). A existência de apenas um único índice de refração tanto em baixa quanto em alta temperatura está em conformidade com o diagrama de fase do qual a amostra foi preparada.

Na fase  $N_C$ , as micelas possuem a forma de um cilindro cujos eixos de simetria estão orientados em média ao longo de uma direção preferencial, indicada pelo diretor  $\vec{n}$ . Desta forma, o diretor indica a direção que define o eixo óptico de um meio uniaxial e é em relação a este eixo que se define os índices de refração ordinário e extraordinário. Logo, do ponto de vista óptico, sinal da birrefringência, a fase nemática calamítica é caracterizada por ser um meio uniaxial negativo, figura 4.8, cuja birrefringência é da ordem de  $10^{-3}$ . Este sinal negativo é decorrente da organização estrutural das moléculas anfífilicas que compõem as micelas calamíticas (cilíndricas), as quais estão predominantemente orientadas com seus eixos longos de forma radial e transverso em relação ao eixo maior da micela (eixo óptico) [91].

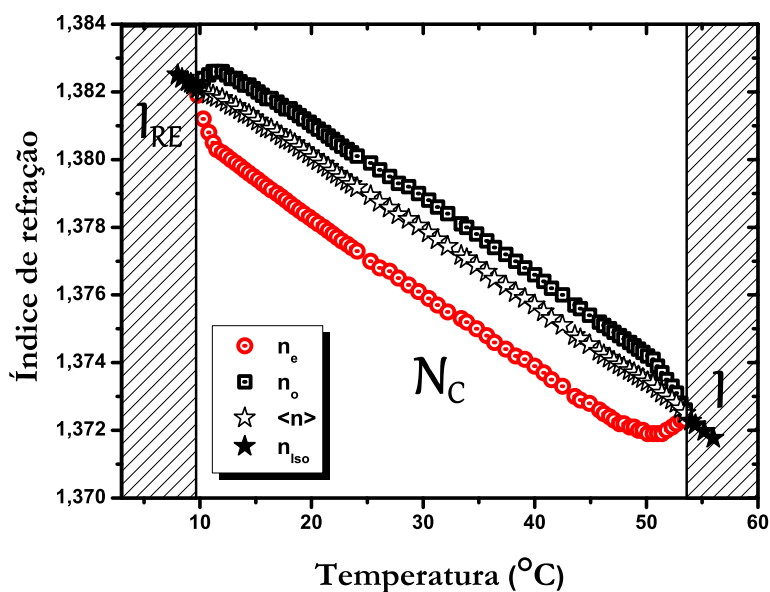


Figura 4.7: Índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ) em função da temperatura para fase nemática calamítica ( $N_C$ ) situada entre duas fases isotrópicas, sendo uma reentrante  $I_{RE}$  em baixa temperatura e a outra  $I$  em alta temperatura num sistema ternário  $KL/DeOH/D_2O$ . O valor médio da fase nemática é dado por  $\langle n \rangle = (n_o + 2n_e)/3$ .

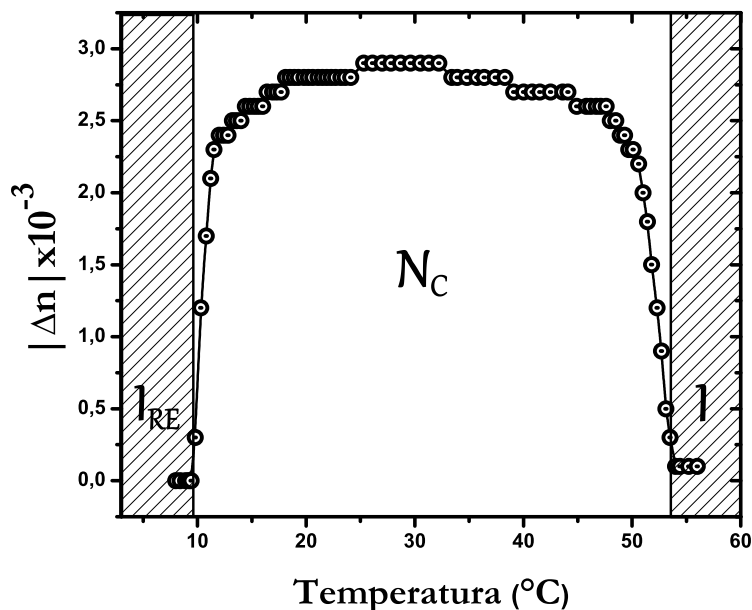


Figura 4.8: Comportamento do valor absoluto da birrefringência óptica ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) da fase nemática calamítica ( $N_C$ ) em função da temperatura.

#### 4.3.2 Sistema TTAB: Amostra-2

Na figura 4.9 é mostrado o comportamento do índice de refração do sistema TTAB, em função da temperatura, para fase nemática calamítica ( $N_C$ ) – isotrópica ( $I$ ). Pela figura observa-se que, ao longo de todo range da fase  $N_C$ , o índice de refração ordinário  $n_o$  é maior do que o índice de refração extraordinário  $n_e$ , e, conseqüentemente, esta mesofase se caracteriza por ter uma birrefringência óptica negativa,  $\Delta n = n_e - n_o < 0$ . Este fato é uma consequência direta da organização das moléculas anfífilas em relação ao eixo óptico do sistema (maior eixo micelar), conforme argumentado na seção anterior. Na figura 4.10, é mostrado o comportamento da birrefringência para a referida seqüência de fase  $N_C \Rightarrow I$ . Este, por sua vez, apresenta a mesma ordem de grandeza que o sistema KL, que é de  $10^{-3}$ .

No intervalo da fase nemática, observam-se com o incremento da temperatura, a partir de 19 °C, que os índices  $n_o$  e  $n_e$  são decrescentes até nas proximidades da temperatura de transição de fase  $N_C \Leftrightarrow I$ , em 26,75 °C. Entretanto, em torno de 24 °C é constatado um suave aumento na taxa de decrescimento do índice de refração  $n_o$  e uma sutil redução na taxa do índice  $n_e$ . Em torno de 25,5 °C,  $n_e$  adquire um valor de mínimo e torna-se crescente com incremento da temperatura, enquanto  $n_o$  continua decrescente, até que ambos tornam-se um único índice de refração. A partir deste ponto, se tem a fase isotrópica, cujo índice de refração é decrescente

com o aumento da temperatura.

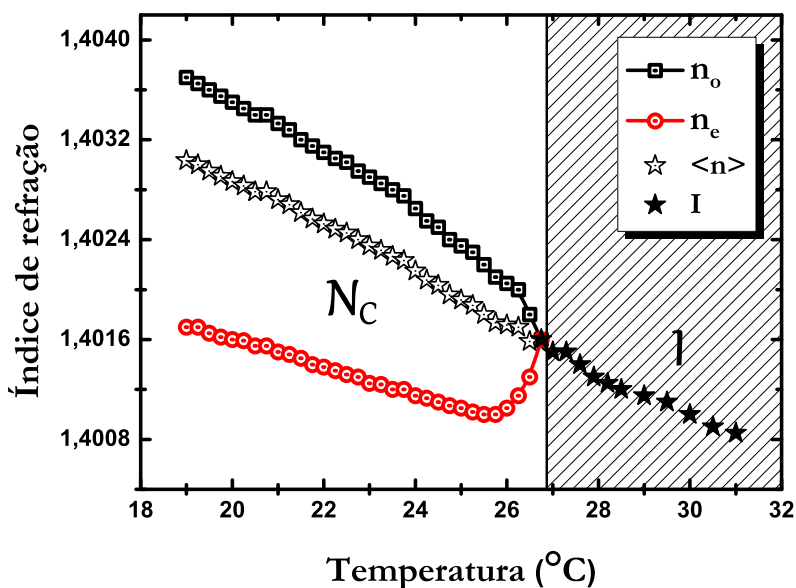


Figura 4.9: Índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ) em função da temperatura para fase nemática calamítica ( $N_C$ ) – isotrópica ( $I$ ) num sistema ternário  $TTAB/DeOH/H_2O$ . O valor médio da fase nemática é dado por  $\langle n \rangle = (n_o + 2n_e) / 3$ .

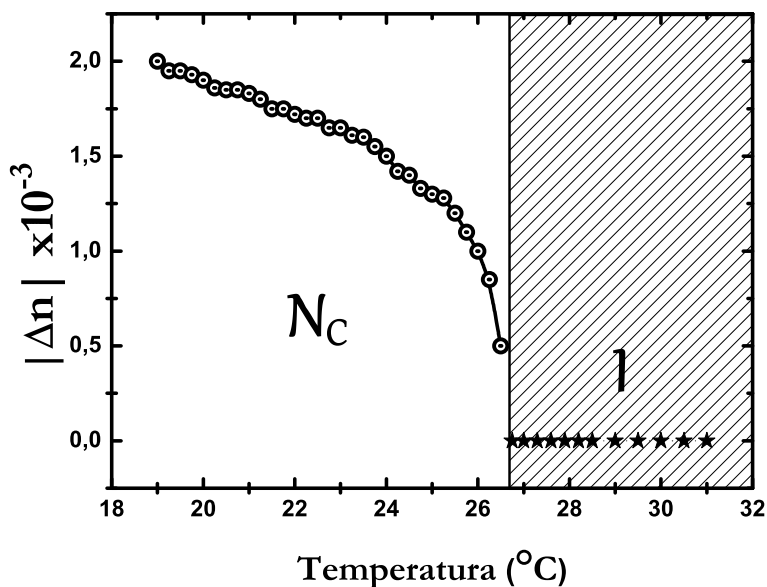


Figura 4.10: Comportamento do valor absoluto da birrefringência óptica ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) da fase nemática calamítica ( $N_C$ ) em função da temperatura, sistema ternário  $TTAB/DeOH/H_2O$ .



### 4.3.3 Sistema 5CB

A figura 4.11 exibe a medida do índice de refração para o composto 5CB nas proximidades da transição de fase nemático  $\Leftrightarrow$  isotrópico. Este resultado foi obtido através do refratômetro digital descrito na seção 3.4. Cabe ressaltar que a geometria do seu porta amostra inibe a adaptação de qualquer tipo de polarizador e de um meio para se orientar a amostra. Em virtude deste fato, medimos o índice de refração na fase isotrópica e um único índice na fase nemática. Ao compará-lo com a literatura [76], constatou-se que o índice medido é o ordinário. Desta forma, o índice de refração extraordinário pode ser obtido fazendo um ajuste linear nos dados da fase isotrópica e utilizando a relação  $\langle n \rangle = (n_e + 2n_o)/3$ . Através do gráfico abaixo, observa-se que a fase nemática  $n_e(n_o)$  é sempre decrescente (crescente) com o incremento da temperatura. Nas proximidades do ponto de transição  $N \Leftrightarrow I$ , ambos os índices sofrem uma descontinuidade finita e coalescem num único índice de refração na fase isotrópica. O sinal da birrefringência óptica ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) para a fase nemática ( $N$ ) é positivo, figura 4.12, isto o caracteriza como sendo um meio uniaxial positivo, e sua ordem de grandeza é de  $10^{-1}$ , isto é, duas vezes maior do que a fase  $N_C$ .

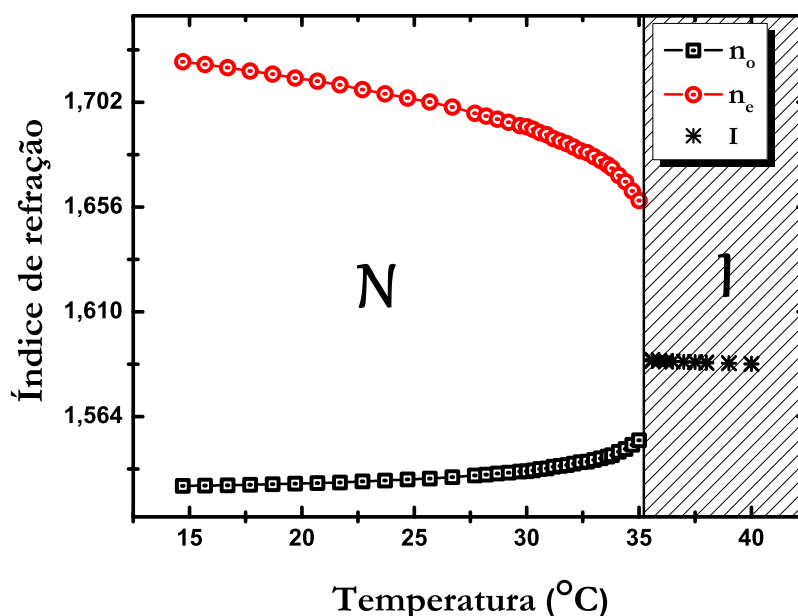


Figura 4.11: Índice de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ) em função da temperatura para o composto termotrópico 5CB, nas proximidades da transição  $N \rightarrow I$ .

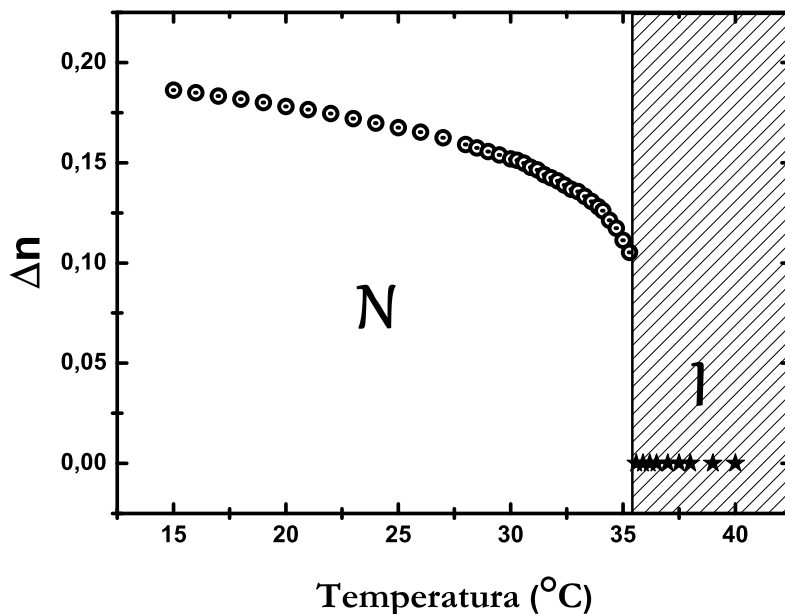


Figura 4.12: Comportamento da birrefringência óptica para fase nemática  $N$  em função da temperatura, composto termotrópico 5CB.

#### 4.3.4 Análise qualitativa de $dn/dT$

Os sinais dos coeficientes termo-ópticos ( $dn_i/dT$ ) da amostra-1 e do 5CB foram obtidos a partir de seus respectivos gráficos dos índices de refração, figura 4.7 e 4.11, via derivada numérica. Nas figuras 4.13 e 4.14, estão exibidos o sinal e o comportamento de  $dn_{e,o}/dT$  para as fases  $I_{RE} \Rightarrow N_C \Rightarrow I$  e  $N \Rightarrow I$ , respectivamente.

Para o liotrópico, observa-se que  $dn/dT$  é sempre negativo tanto para o índice ordinário quanto extraordinário, exceto nas proximidades da transição  $N_C \Rightarrow I$  ( $N_C \Rightarrow I_{RE}$ ) no qual as componentes  $dn_e/dT$  ( $dn_o/dT$ ) invertem de sinal de negativo para positivo. No termotrópico,  $dn_o/dT$  é sempre positivo e  $dn_e/dT$  negativo, isto no range da fase nemática e também nas proximidades da transição  $N \Rightarrow I$ , na fase isotrópica o coeficiente termo-óptico é negativo. Os gráficos ainda mostram que índice de refração para o composto termotrópico 5CB é muito mais susceptível à variação de temperatura do que o liotrópico, com uma ordem de grandeza dez vezes maior.

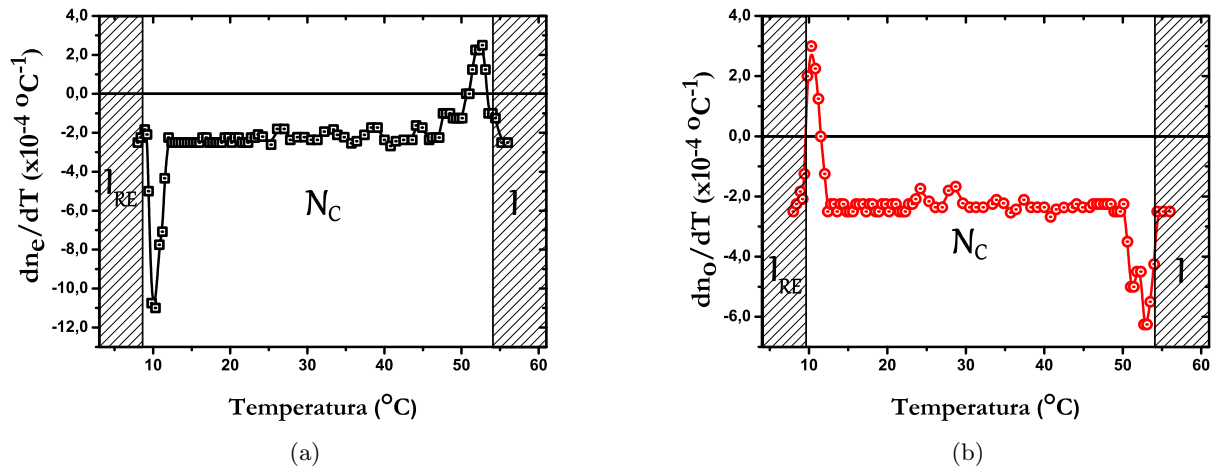


Figura 4.13: Derivada numérica do índice de refração extraordinário (a) e ordinário (b) obtidos a partir da figura 4.7.

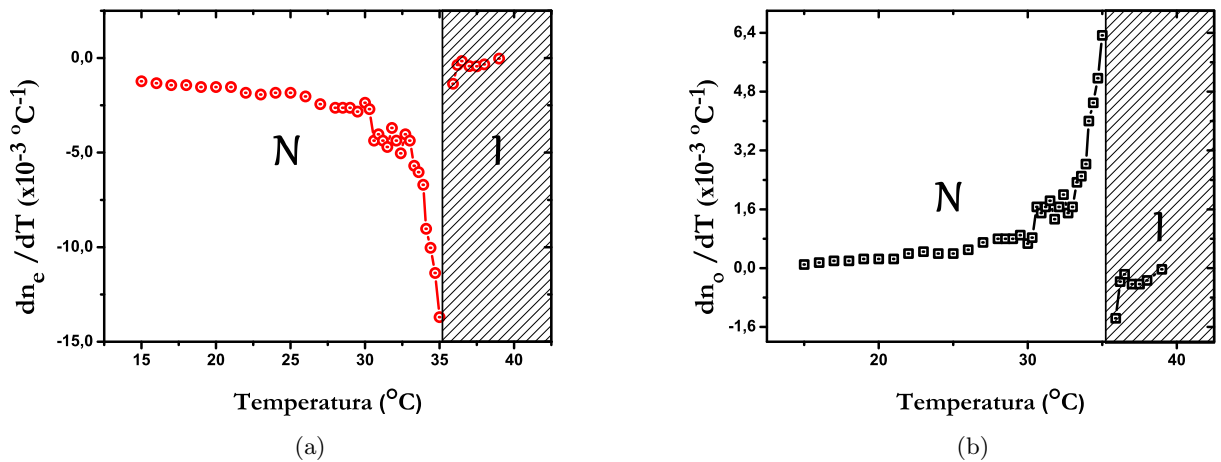


Figura 4.14: Derivada numérica do índice de refração extraordinário (a) e ordinário (b) obtidos a partir da figura 4.11.

#### 4.4 Resposta óptica não linear

Nesta seção, serão abordadas as respostas ópticas não lineares ( $n_2$ ) obtidas via Z-scan para o meio liotrópico e termotrópico, usando o formalismo (modelo) teórico na concepção de Sheik-Bahae (Lente Térmica).

As medidas realizadas por varredura-Z, na sequência de fase liotrópica  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$ , na configuração geométrica do diretor paralelo (perpendicular) a direção de polarização do laser  $\vec{n} \parallel \vec{E}$  ( $\vec{n} \perp \vec{E}$ ), apresentaram uma não linearidade óptica negativa em ambas as configurações, isto é,  $n_{2\parallel} (n_{2\perp}) < 0$ . Neste caso, a curva da transmitância normalizada, segundo os modelos, prevê um pico seguido de um vale, respectivamente nas posições  $z < 0$  e  $z > 0$ . Os gráficos obtidos

pela técnica e os ajustes teóricos estão ilustrados na figura 4.15. Estes gráficos correspondem particularmente a uma resposta óptica não linear para fase  $N_C$  na temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , a potência incidente sobre a amostra é de  $64\text{ mW}$  e o tempo de duração dos pulsos é da ordem de  $33\text{ ms}$ .

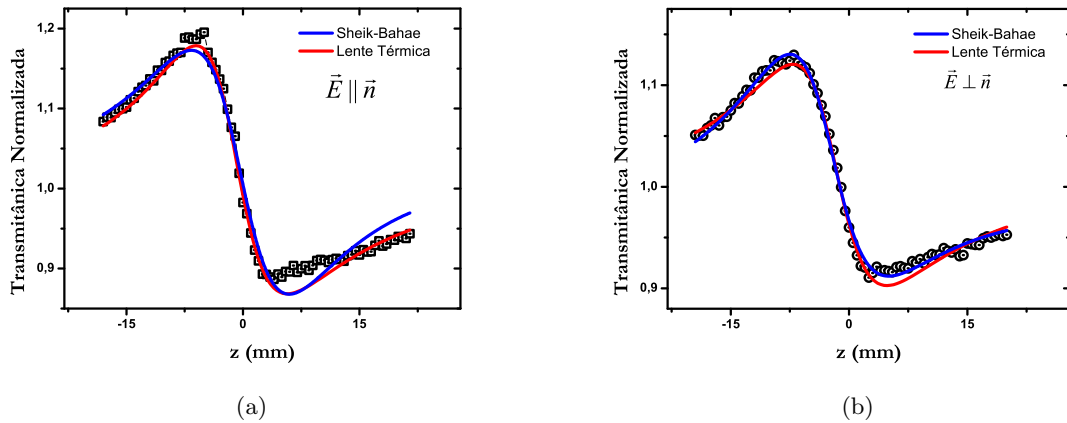


Figura 4.15: Curva característica de Z-scan da transmitância normalizada com resolução espacial para a fase nemática calamítica, em  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Em (a) e (b) configuração  $\vec{n} \parallel \vec{E}$  e  $\vec{n} \perp \vec{E}$ , respectivamente.

O sinal da transmitância normalizada para o composto termotrópico 5CB, ao contrário do liotrópico, possui como resposta óptica uma não linearidade negativa ( $n_{2\parallel} < 0$ ) e positiva ( $n_{2\perp} > 0$ ), nas respectivas configurações do diretor nemático relativo à direção de polarização do laser,  $\vec{n} \parallel \vec{E}$  e  $\vec{n} \perp \vec{E}$ . Na figura 4.16, estão exibidos os gráficos do 5CB de ambas as configurações experimentais e os ajustes teóricos, para uma temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e potência incidente de  $72\text{ mW}$ .

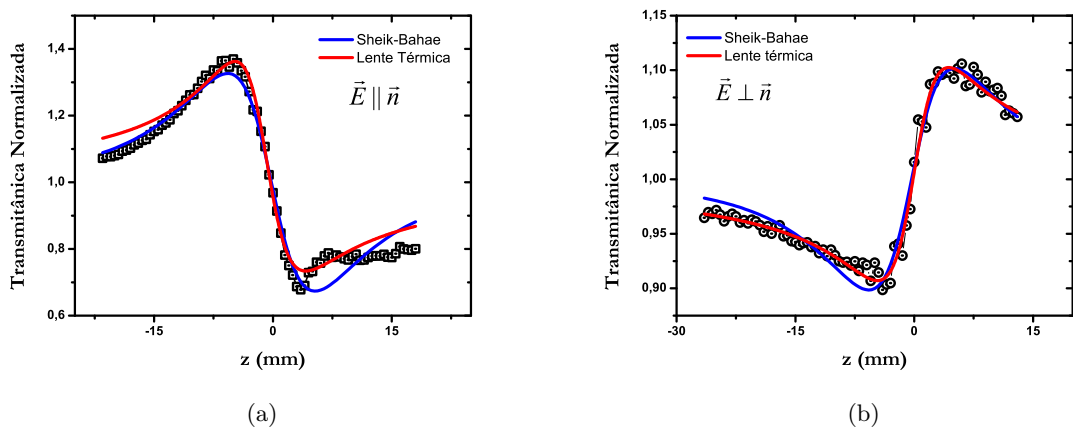


Figura 4.16: Curva característica de Z-scan da transmitância normalizada com resolução espacial para o 5CB na fase nemática, em  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Em (a) e (b) configuração  $\vec{n} \parallel \vec{E}$  e  $\vec{n} \perp \vec{E}$ , respectivamente.

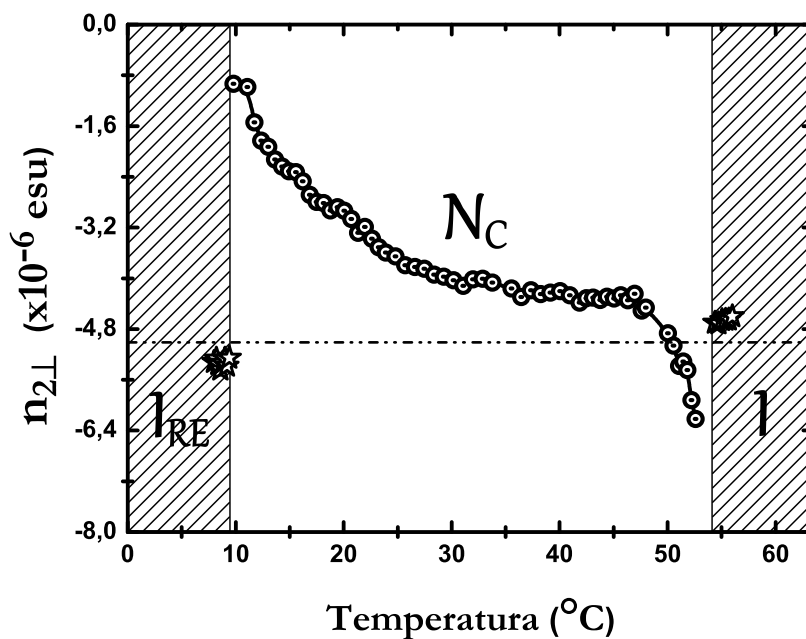
#### 4.4.1 Índice de refração não linear

Na seção antecedente, caracterizou-se o sinal da não linearidade óptica mediante análise da curva típica ou característica da técnica de Z-scan, com resolução espacial, para uma determinada temperatura. No entanto, no presente estudo, se obteve várias curvas características ao longo de toda extensão da fase  $N_C$  e  $N$ . Para cada curva correspondente a uma temperatura fez-se um ajuste usando as equações do modelo de Sheik-Bahae (2.158) e de Lente Térmica (2.187), obtendo como resultado a mudança de fase  $\Delta\phi$  e  $\theta$ , respectivamente. A partir dos parâmetros geométricos do experimento e das variáveis  $\Delta\phi_{||(\perp)}$  e  $\theta_{||(\perp)}$ , determinou-se o sinal e a magnitude do índice de refração não linear  $n_{2||(\perp)}$ .

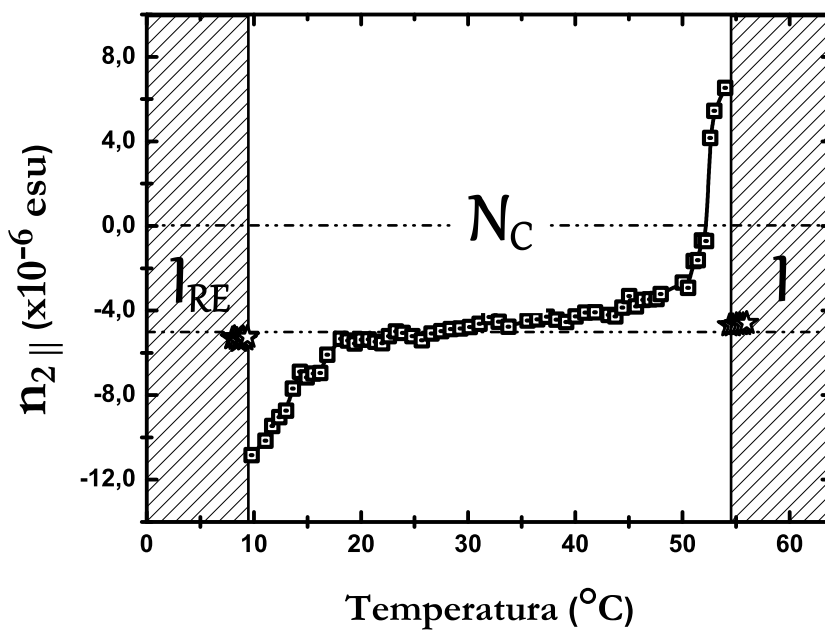
Nas figuras 4.17 e 4.18 são exibidas as componentes ordinárias e extraordinárias de  $n_2$  em função da temperatura, para a sequência de fase liotrópica  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$ , obtidos a partir dos modelos teóricos de Sheik-Bahae e de Lente térmica. Os gráficos mostram que ambas as componentes apresentam uma não linearidade negativa,  $n_2 < 0$ , ao longo do domínio da fase nemática calamítica e dos isotrópicos  $I_{RE}$  e  $I$ . Contudo, para  $n_{2||}$  foi observada uma inversão no sinal, de negativo para positivo, nas proximidades da transição de fase  $N_C \Rightarrow I$ . Dentre as inúmeras medidas realizadas com Z-scan, nunca observamos nenhuma mudança no sinal de  $n_{2\perp}$  na referida transição, mas os gráficos sempre revelaram uma tendência à inversão. Um dos motivos poderia ser a perda do sinal da curva característica associada à técnica, devido ao processo de desorientação da amostra nas proximidades da transição. Fato que impossibilita o reconhecimento do sinal da não linearidade através das posições de pico-vale ou vale-pico, que, por sua vez, inviabiliza a determinação da magnitude e sinal de  $n_2$  através dos parâmetros  $\Delta\phi$  e  $\theta$ . A ordem de grandeza de  $n_2$  obtidos para o sistema liotrópico é de  $10^{-6}$  esu.

No modelo de lente térmica, é previsto uma relação explícita de proporcionalidade entre  $n_{2i}$  e  $dn_i/dT$ , isto é,  $n_{2i} \propto dn_i/dT$  (com  $i = ||$  ou  $\perp$ ). Desta relação,  $n_2$  extraordinário (ordinário) deve seguir um perfil similar a  $dn_{||(\perp)}/dT$  e de mesmo sinal. Nesse sentido, os resultados obtidos por Z-scan corroboram em ambos os aspectos, quando comparados com a análise qualitativa (fig. 4.13) e quantitativa (fig. 4.19) de  $dn/dT$  e, também, estão em concordância com outros trabalhos provenientes da literatura, cujas investigações se deram na mesma mesofase liotrópica, para um sistema igual ou similar, via técnica de Lente Térmica [92, 93, 94] e Z-scan [74, 95, 96].

Segundo os trabalhos referenciados acima, o comportamento de  $dn/dT$  ou  $n_2$  tem como origem a modificação na conformação anisotrópica das micelas. Além disso, cabe ressaltar que Pereira e colaboradores [93] foram os únicos, até então, a detectarem diretamente uma



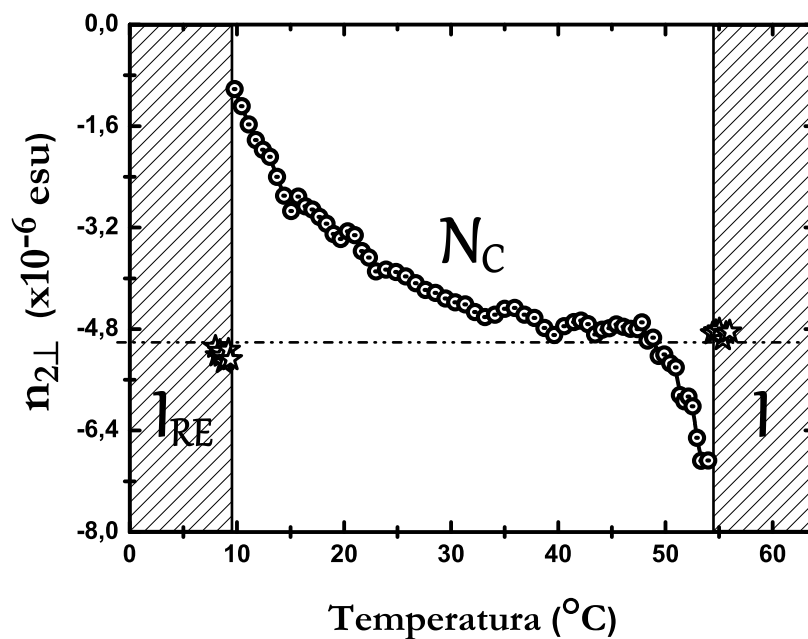
(a)



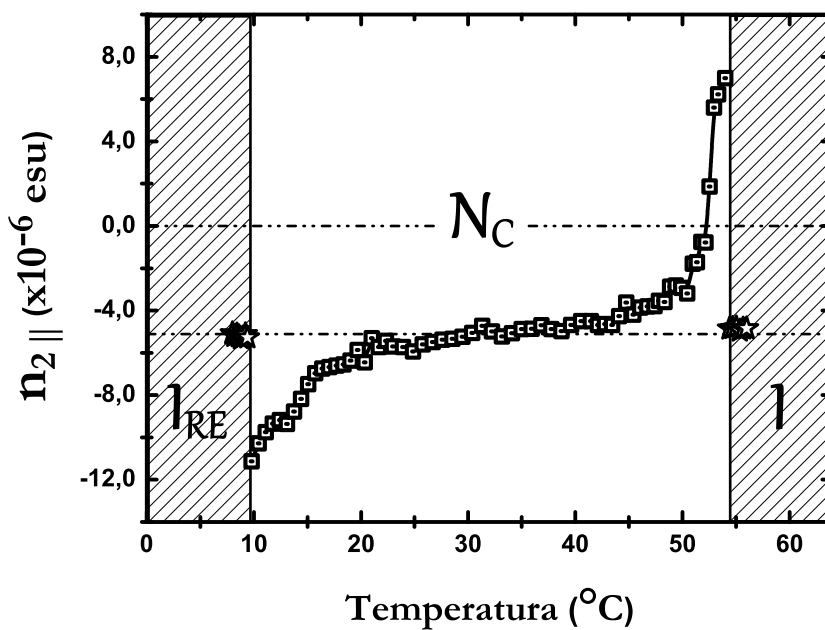
(b)

Figura 4.17: Índice de refração não linear ( $n_2$ ) obtido pelo modelo teórico de Sheik-Bahae, para o sistema liotrópico  $KL/DeOH/D_2O$ , na sequência de fase  $I_{RE} \Rightarrow N_C \Rightarrow I$ . A configuração do diretor nemático e a polarização do laser  $\vec{n} \parallel \vec{E}$  ( $\vec{n} \perp \vec{E}$ ) definem as componentes extraordinárias (ordinárias) de  $n_2$ .

inversão no sinal de  $\theta_{\parallel(\perp)}$  nas vizinhanças das temperaturas de transições de fases  $N_C \Rightarrow I_{RE}$  e  $N_C \Rightarrow I$ . A ocorrência desta inversão foi explicada por meio da equação (2.192). O sinal



(a)



(b)

Figura 4.18: Índice de refração não linear ( $n_2$ ) obtido pelo modelo teórico de Lente Térmica, para o sistema liotrópico  $KL/DeOH/D_2O$  na sequência de fase  $I_{RE} \Rightarrow N_C \Rightarrow I$ . A configuração do diretor nemático e a polarização do laser  $\vec{E} \parallel \vec{n} (\vec{E} \perp \vec{n})$  definem as componentes extraordinárias (ordinárias) de  $n_2$ .

negativo do coeficiente termo-óptico nas fases isotrópicas e nemática calamítica segundo a equação, deve-se ao fato de que o termo do coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) é predominante;

exceto nas proximidades da transição  $N_C \Rightarrow I_{RE}$  ( $N_C \Rightarrow I$ ), onde a componente do coeficiente de polarizabilidade  $\phi_{\perp}(\phi_{\parallel})$  ganha proporções e torna-se dominante, invertendo o sinal de  $dn_{\perp}/dT$  ( $dn_{\parallel}/dT$ ) de negativo para positivo.

Figueiredo e colaboradores [74], por outro lado, através de medidas de Z-scan não observaram esta inversão de sinal nas regiões de transições de fases, e a criticou. Contudo, nesse trabalho é agora reportado também por medidas de Z-scan a inversão de sinal de  $n_{2\parallel}$  na transição  $N_C \Rightarrow I$ , e uma tendência à inversão de  $n_{2\perp}$  na transição  $N_C \Rightarrow I_{RE}$ . Esse resultado está em conformidade com a análise qualitativa de  $dn/dT$  aqui reportada, o que mostra que deve existir de fato uma inversão em ambas as transições, assim como mostrado no trabalho de Pereira e colaboradores.

Por meio das equações (2.195) e (2.196), determinamos quantitativamente a temperatura de inversão ou *crossover* ( $T_{\text{inversão}}$ ) fazendo  $dn_o/dT = 0$  e  $dn_e/dT = 0$ , para ambas as transições de fases,  $N_C \Rightarrow I$  e  $N_C \Rightarrow I_{RE}$ . Os parâmetros das equações foram obtidos da seguinte forma: os expoentes críticos  $\Upsilon = 0,16$  ( $N_C \Rightarrow I_{RE}$ ) e  $\Upsilon = 0,36$  ( $N_C \Rightarrow I$ ) foram retirados da literatura [97], o coeficiente angular  $B$  foi obtido pelo ajuste linear do índice de refração médio,  $\Delta n_o$  foi considerado como sendo o ponto de birrefringência máxima da fase  $N_C$  e  $T_C$ , a temperatura de transição de fase. De acordo com os cálculos teóricos, foi encontrada  $T_{\text{inversão}}$  em  $53,7$  °C ( $10,8$  °C) abaixo (acima) da transição de fase  $N_C \Rightarrow I$  ( $N_C \Rightarrow I_{RE}$ ) para componente  $dn_e/dT$  ( $dn_o/dT$ ). Na figura 4.19, são exibidos os comportamentos de  $dn/dT$ , ordinário e extraordinário, calculados a partir do modelo de quatro parâmetros para as proximidades da transição  $N_C \Rightarrow I_{RE}$  e  $N_C \Rightarrow I$ , e as respectivas inversões no sinal de  $dn/dT$ . Essas temperaturas de *crossover* e do comportamento do coeficiente termo-óptico mostram-se em conformidade com o resultado obtido via Z-scan, na transição  $N_C \Rightarrow I$  e com a temperatura de inversão.

De maneira análoga ao sistema liotrópico,  $n_2$  foi determinado para sequência de fase termotrópica  $N \Leftrightarrow I$ , com objetivo de verificar a veracidade e o grau de confiabilidade dos nossos resultados com outros provenientes da literatura. Na figura 4.20, estão exibidos o comportamento do índice de refração não linear em função da temperatura, obtidos a partir dos modelos teóricos de Sheik-Bahae e de Lente Térmica. No caso do 5CB, na fase nemática e isotrópica a ordem de grandeza de  $n_2$  é  $10^{-4}$  esu, cem vezes maior do que encontrado para o sistema liotrópico.

Na figura 4.20 é observado ao longo do domínio da fase nemática o efeito de autodesfocalização ( $n_{2\parallel} > 0$ ) e autofocalização ( $n_{2\perp} < 0$ ) quando a polarização do laser incidente é paralelo e perpendicular ao diretor nemático, respectivamente. O sinal positivo (negativo) da não linearidade foram discutidos na seção 2.10.6.1. No presente caso, os respectivos



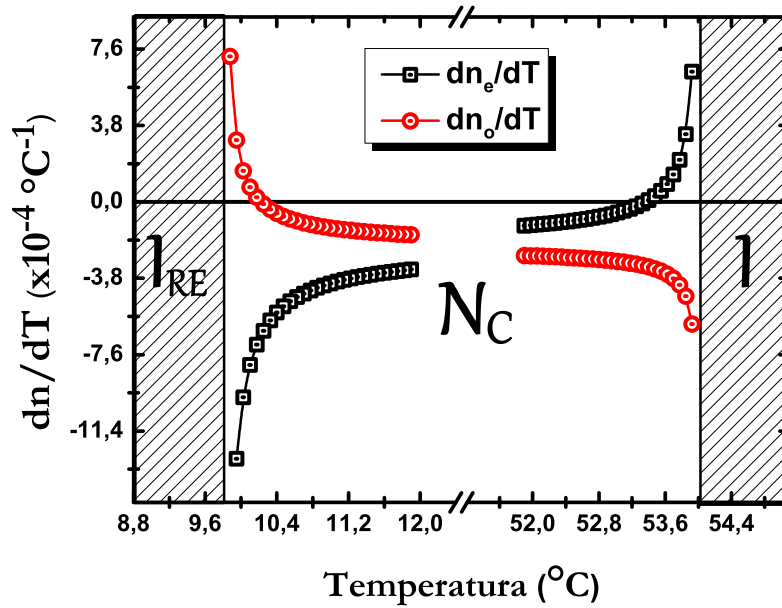
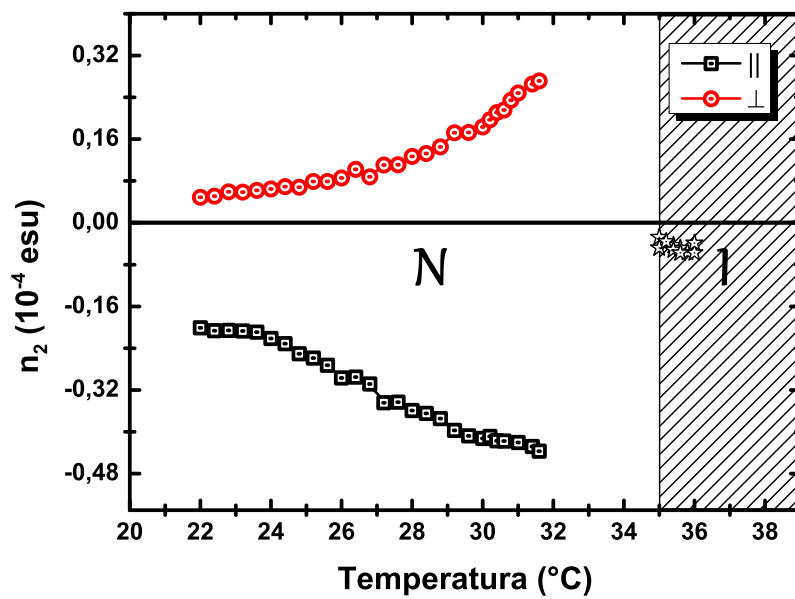


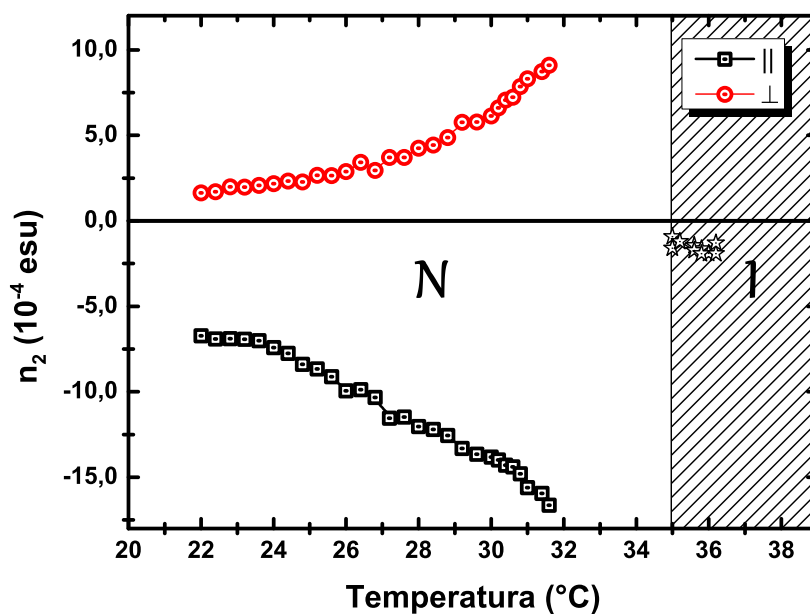
Figura 4.19: Coeficientes termo-ópticos da fase  $N_C$  nas proximidades da transição  $I_{RE}$  e  $I$  calculados pelo modelo teórico de quatro parâmetros.

sinais de  $n_2$  e o comportamento estão em consonância com a análise numérica dos respectivos coeficientes termo-ópticos, figura 4.14. Agora, quando  $N$  se aproxima da temperatura de transição de fase  $N \Rightarrow I$  ( $T_{N \leftrightarrow I}$ ),  $n_{2\perp}$  cresce rapidamente com incremento da temperatura  $T$ , enquanto  $n_{2\parallel}$  decresce. Além disso, é observado que quando a temperatura encontra-se nas proximidades de  $T_{N \leftrightarrow I}$ ,  $n_{2\parallel} \approx -2 n_{2\perp}$ .

A partir da resposta não linear do 5CB, obtida com medidas de Z-scan, numa escala temporal de milissegundos, verificamos que tanto o sinal quanto o comportamento do índice de refração não linear  $n_2$  estão condizentes com os trabalhos reportados por Palffy-Muhoray e colaboradores [98, 99].



(a)



(b)

Figura 4.20: Índice de refração não linear ( $n_2$ ) do 5CB em função da temperatura nas fases nemática ( $N$ ) e isotrópica ( $I$ ). A configuração do diretor nemático e a polarização do laser  $\vec{n}||\vec{E}$  ( $\vec{n} \perp \vec{E}$ ) definem as componentes extraordinárias (ordinárias) de  $n_2$ . Os gráficos (a) e (b) obtiveram-se a partir dos modelos teóricos de Sheik-Bahae e Lente Térmica, respectivamente.

#### 4.4.2 Relação entre os modelos de Sheik-Bahae e de Lente Térmica

Na seção 2.10.5.1, foi discutida a relação entre  $\Delta\phi$  e  $\theta$  realizado por Cuppo e colaboradores, os quais mostraram que a razão  $|\Delta\phi|/\theta$  é sempre uma constante igual a 4,926. Por outro lado, neste trabalho, correlacionamos os índices de refração não lineares  $n_2$  obtidos por ambos os modelos, para a sequência de fase  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$ . Para isto, calculamos diretamente a razão dos índices e escrevemos:

$$\frac{n_2^{SB}}{n_2^{LT}} = -0,203 \frac{\Delta\phi}{\theta}. \quad (4.1)$$

A equação acima mostra que eles se relacionam um com o outro por meio de uma constante e possui uma dependência dos parâmetros  $\Delta\phi$  e  $\theta$ , cujo os valores são obtidos através das equações de ajuste (2.169) e (2.183), respectivamente.

Com o propósito de determinar a constante de acoplamento entre os índices, consideramos aqui apenas os dados de  $\Delta\phi$  e  $\theta$  ao longo de todo intervalo da fase  $N_C$ . No domínio da mencionada fase, encontramos para a razão  $|\Delta\phi|/\theta$  um conjunto de valores praticamente iguais, com um valor médio calculado de  $\simeq 4,526$ . Este resultado revela uma boa concordância do valor médio de  $|\Delta\phi|/\theta$  com o previsto teoricamente por Cuppo e colaboradores. Assim,  $n_2^{SB}/n_2^{LT} = 0,919$  é a constante de acoplamento para os índices segundo a equação (4.1).

O acoplamento dos índices  $n_{2\parallel}$  e  $n_{2\perp}$  são exibidos na figura 4.21. Os gráficos mostram a sobreposição dos dados originais de  $n_2$  obtidos pelo formalismo de Sheik-Bahae no range da fase  $N_C$  e o reescalonamento realizado nos dados obtidos via modelo lente térmica para o de Sheik-Bahae, seguindo a relação de acoplamento entre os  $n_2$ . Pelos gráficos, é possível observar uma boa concordância na sobreposição dos dados experimentais e uma pequena disparidade em alguns pontos. Esta discrepância pode ser justificada por termos utilizado o valor médio  $|\Delta\phi|/\theta$ , em virtude deste sofrer pequenas oscilações, para escrever a constante de acoplamento dos índices não lineares.

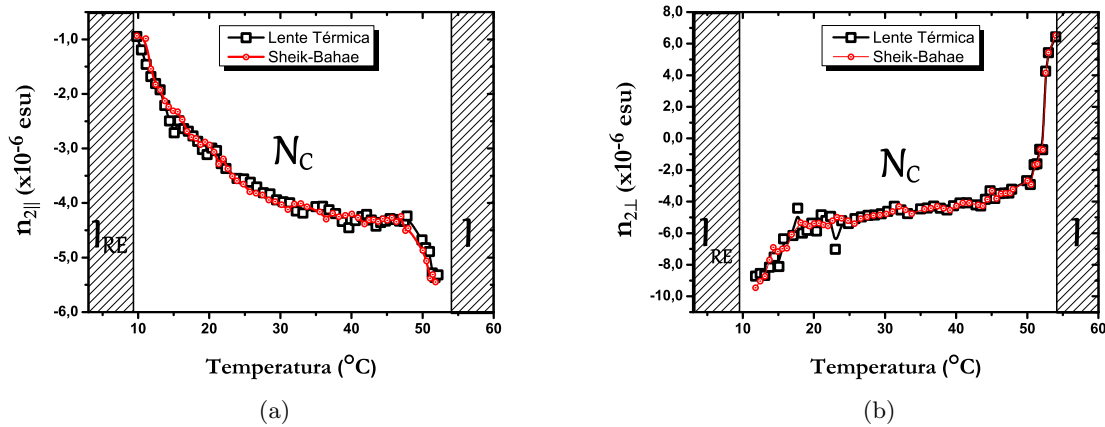


Figura 4.21: Correlação entre os índices de refração obtidos via Lente Térmica e Sheik-Bahae usando a razão das equações teóricas de  $n_2$  prevista em ambos os modelos. Nestes gráficos, os pontos (—■—) referem-se a conversão (reescalonamento) dos dados obtidos diretamente pela lente térmica no Sheik-Bahae.

## 4.5 Coeficiente de absorção

Na área dos cristais líquidos, medidas com espectrofotometria de luz polarizada são na maioria dos casos empregada para analisar o comportamento das moléculas de corantes ou similares, adicionadas ao meio líquido cristalino e, a partir desta, é obtido informações a respeito do meio [100, 37, 101]. Entretanto, neste trabalho, a idéia central foi verificar diretamente dos espectros dos coeficientes de absorção, por meio da referida técnica, informações a respeito da estrutura dos agregados micelares de fases nemáticas calamíticas previamente orientadas. Assim, o parâmetro de ordem orientacional  $S$  será deduzido diretamente do dicroísmo linear do sistema.

Neste estudo, foram analisadas duas fases nemáticas calamíticas proveniente de duas misturas liotrópicas: Amostra-1 (sistema KL) e Amostra-2 (sistema TTAB). Para esses sistemas foram medidos os espectros de absorção óptica na região do visível e em função da temperatura ao longo do domínio da fase nemática, bem como nas proximidades das transições de fases  $N_C \Rightarrow I_{RE}$  e  $N_C \Rightarrow I$  para o sistema KL e  $N_C \Rightarrow I$  para o sistema TTAB.

Antes da realização das medidas, foi tirado o espectro do branco. Para isto, utilizou-se como solvente parte da composição das amostras: água deuterada ( $D_2O$ ) e água destilada deionizada ( $H_2O$ ) para o sistema KL e TTAB, respectivamente.

As medidas de ambos os sistemas consistiu em medir, para cada temperatura, as componentes da transmitância paralela ( $T_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $T_{\perp}$ ) com relação ao diretor  $\vec{n}$  da fase nemática. Para o sistema KL, as medidas consistiram de duas etapas. A primeira, com início em 35,0 °C, na fase  $N_C$ , foi conduzida até nas proximidades da temperatura de transição de fase  $N_C \Rightarrow I_{RE}$

(14,0 °C). Na segunda, as medidas foram realizadas a partir de 30,0 °C até nas proximidades da transição de fase  $N_C \Rightarrow I$  ( $\sim 52,0$  °C). Para o TTAB, iniciou-se na fase  $N_C$ , 19,0 °C, e terminou nas proximidades da transição de fase  $N_C \Rightarrow I$  ( $\sim 26,8$  °C).

Os espectros dos coeficientes de absorção, ordinário ( $\alpha_{\perp}$ ) e extraordinário ( $\alpha_{\parallel}$ ), foram determinados a partir dos espectros de transmitância via relações  $\alpha_{\perp} = -\lambda \ln T_{\perp}/4\pi d$  e  $\alpha_{\parallel} = -\lambda \ln T_{\parallel}/4\pi d$ , respectivamente.

A figura 4.22 apresenta o comportamento típico dos espectros  $\alpha_{\perp}$ ,  $\alpha_{\parallel}$  e da anisotropia  $\Delta\alpha$  na região do visível, para o sistema KL, obtidos a 25,0 °C. Pela figura, observa-se que os espectros,  $\alpha_{\parallel}$  e  $\alpha_{\perp}$ , apresentam uma banda larga de absorção com um máximo em torno do comprimento de onda  $\lambda = 550$  nm. Para este  $\lambda$  é observado um máximo, em módulo, no valor da anisotropia da fase  $N_C$  que, por sua vez, é negativa. Isso pode ser explicado, levando-se em consideração que as moléculas anfífilas estão dispostas radialmente ao eixo maior do agregado micelar. Além disso, o momento dipolar de transição, responsável pela absorção, é paralelo ao plano das moléculas anfífilas que constituem a micela, isto é, perpendicular ao eixo de simetria micelar (eixo óptico). Desta forma, a luz polarizada paralelamente ao plano das moléculas anfífilas,  $\vec{E} \perp \vec{n}$ , é fortemente absorvida em relação às componentes transversais das mesmas,  $\vec{E} \parallel \vec{n}$ .

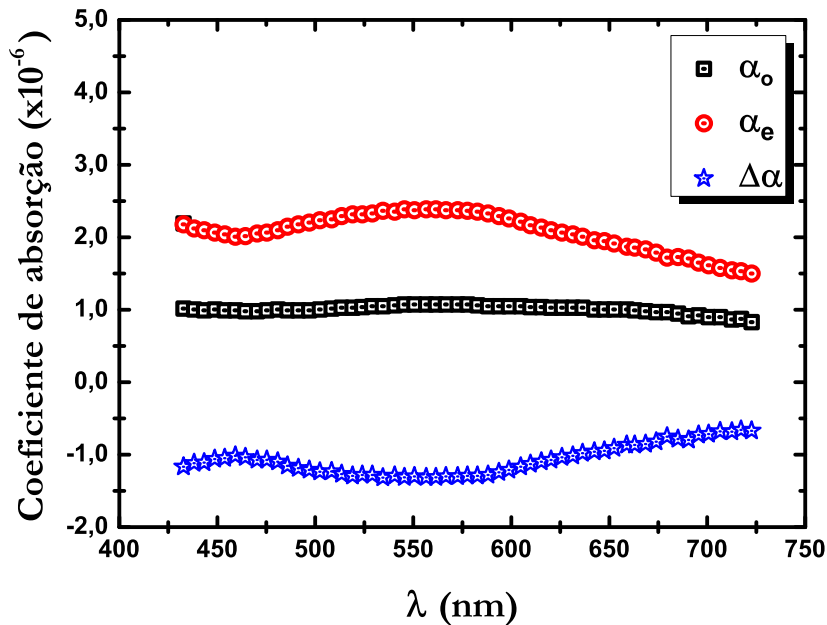


Figura 4.22: Espectro do coeficiente de absorção ordinário ( $\alpha_{\perp}$ ), extraordinário ( $\alpha_{\parallel}$ ) e anisotropia ( $\Delta\kappa$ ) para fase  $N_C$ , em  $T = 25,0$  °C. .

A dependência com a temperatura de  $\alpha_{\parallel}$  e  $\alpha_{\perp}$  determinado pela transmitância óptica para

$\lambda = 550 \text{ nm}$ , medido no range da fase nemática do sistema KL, está representado na figura 4.23. Pela figura é possível observar que na transição  $N_C \Rightarrow I$ ,  $\alpha_{\parallel}(\alpha_{\perp})$  é crescente (decrecente) com o incremento da temperatura. Por outro lado, na transição  $N_C \Rightarrow I_{RE}$ ,  $\alpha_{\parallel}(\alpha_{\perp})$  é crescente (decrecente) com o decréscimo da temperatura. No entanto, ao longo de todo domínio nemático  $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} < 1$ . Isto confirma que o momento dipolar realmente se encontra perpendicular em relação ao eixo longo micelar.

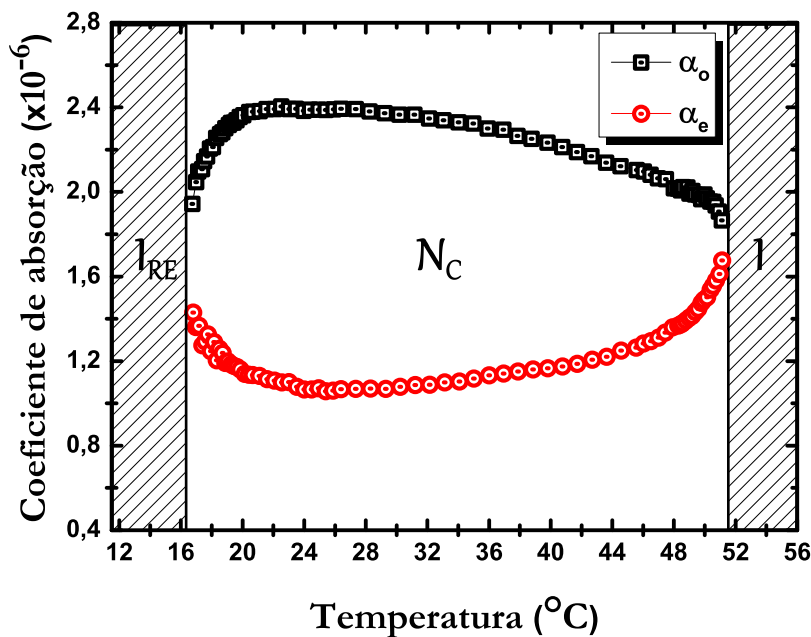


Figura 4.23: Dependência dos coeficientes de absorção ordinário ( $\alpha_{\parallel}$ ) e extraordinário ( $\alpha_{\perp}$ ) em função da temperatura para fase nemática calamítica  $N_C$ , sistema KL. Para um comprimento de onda  $\lambda = 550 \text{ nm}$ .

A figura 4.24 exibe a dependência dos coeficientes de absorção ordinário e extraordinário em função da temperatura, para o sistema TTAB, calculados de maneira análoga ao caso do KL, para  $\lambda = 589 \text{ nm}$ , região de maior absorção. Para o TTAB, constatou-se que  $\alpha_{\parallel}$  é pouco influenciado pela variação da temperatura, sendo fracamente crescente até nas proximidades da transição de fase  $N_C \Rightarrow I$ . Por outro lado, a componente  $\alpha_{\perp}$  é fortemente influenciada pela variação da temperatura e decrescente ao longo de todo domínio da fase  $N_C$ , e também nas proximidades da referida transição de fase.

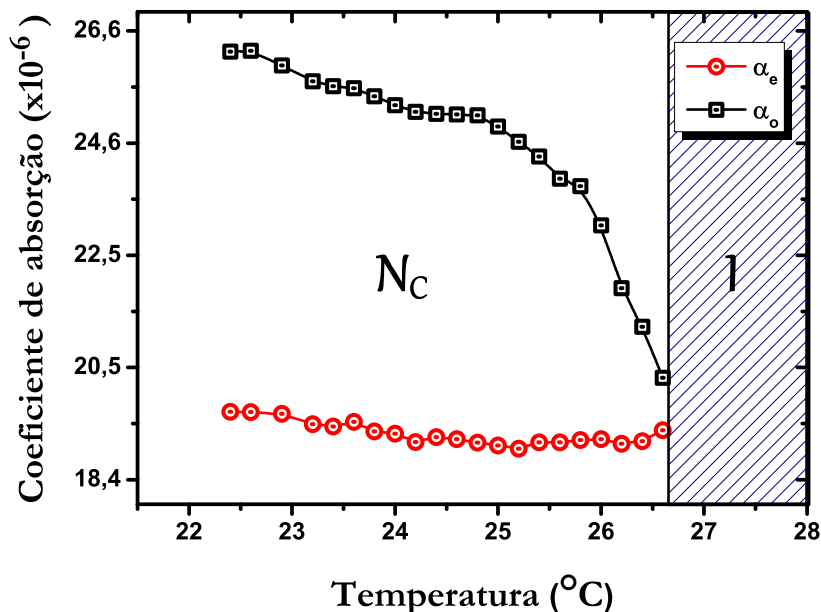


Figura 4.24: Dependência dos coeficientes de absorção ordinário ( $\alpha_{\perp}$ ) e extraordinário ( $\alpha_{\parallel}$ ) em função da temperatura para fase nemática calamítica  $N_C$ , sistema TTAB. Para um comprimento de onda  $\lambda = 589 \text{ nm}$ .

#### 4.5.1 Razão dicrónica

Através dos dados experimentais dos coeficientes de absorção  $\alpha_{\parallel}$  e  $\alpha_{\perp}$  apresentados na seção anterior, ou da absorção  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$ , determinou-se a razão dicrónica  $R = A_{\parallel}/A_{\perp} = \alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$  para ambas as fases nemáticas calamíticas liotrópicas até então estudadas. O comportamento da razão dicrónica com a temperatura para o sistema KL ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) e TTAB ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ) são, respectivamente, representados na figura 4.25 e 4.26.

Para ambos os compostos, constata-se que nas fases nemáticas a razão dicrónica  $R$  é menor do que o valor unitário. Este fato, implica que o coeficiente de absorção perpendicular ao eixo do agregado é maior do que a componente paralela. Este resultado está em acordo com o que já se discutiu, visto que, para um agregado prolato, a maior parte das moléculas anfífilas ficam perpendiculares ao eixo longo, que por sua vez, ficam perpendiculares ao eixo óptico da respectiva mesofase. Desta forma, como o dipolo de transição está contido no plano das moléculas anfífilas, então  $A_{\parallel} < A_{\perp}$  e, conseqüentemente,  $R = A_{\parallel}/A_{\perp} < 1$ . Além disso,  $R < 1$ , implica que o ângulo formado pelos dipolos de transição (moléculas anfífilas) é maior do que  $54,7^{\circ}$  [36, 102], o que confirma mais uma vez a disposição das moléculas anfífilas pertencentes ao agregado.

Na figura 4.25, se observa que a razão dicrónica possui um mínimo em torno de  $25^{\circ}\text{C}$ . A partir

deste ponto, com o decréscimo e incremento da temperatura em direção as transições de fase  $N_C \Rightarrow I_{RE}$  e  $N_C \Rightarrow I$ , respectivamente, a razão dicróica tende ao valor unitário. Esta mudança na razão dicróica pode ser decorrente de mudanças nas conformações das moléculas anfifílicas, assim como, mudanças de suas orientações relativas ao eixo do agregado. Nota-se ainda que o comportamento de  $R$  com a temperatura é o inverso do parâmetro de ordem escalar  $S$ , que será melhor elucidado na seção seguinte. Desta forma, a região de mínimo de  $R$  corresponderá ao valor máximo de  $S$  para a fase nemática calamítica situada entre duas fases isotrópicas, uma reentrante e a outra usual.

Para o sistema TTAB, figura 4.26, observa-se um comportamento similar de  $R$  com a temperatura. Neste caso,  $R$  não apresenta um mínimo como no sistema KL, devido a não existência de uma fase isotrópica reentrante à baixa temperatura. Desta forma,  $R$  sempre diminui ao longo da fase  $N_C$ , fato este atribuído ao aumento do parâmetro de ordem com a diminuição da temperatura.

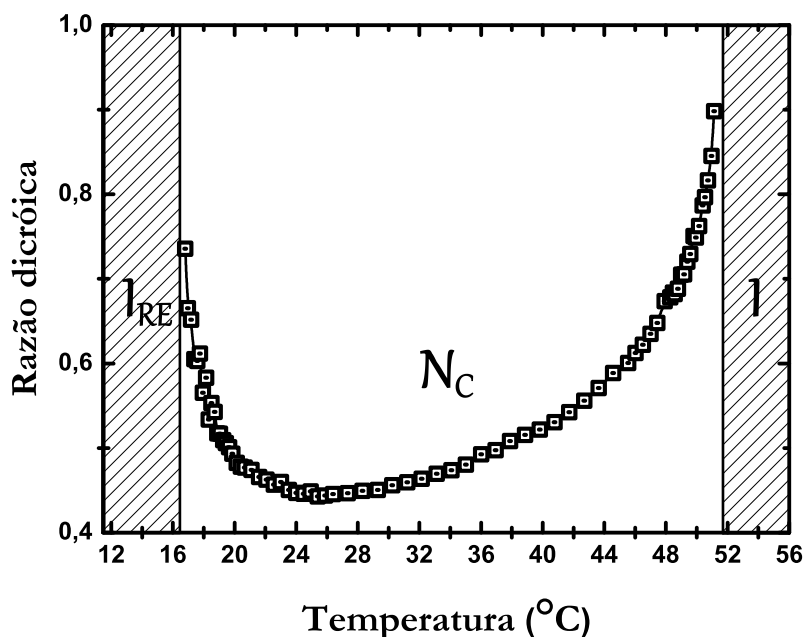


Figura 4.25: Razão dicróica ( $R = \alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$ ) do sistema KL versus temperatura, para fase  $N_C$ , com  $\lambda = 550 \text{ nm}$ .

Um comportamento da razão dicróica oposto ao apresentado pelos sistemas liotrópicos,  $R > 1$ , foi obtido para uma fase nemática para o cristal líquido termotrópico 5CB [66], figura 4.27. O fato de  $R$  ser maior do que um para o 5CB, é porque a molécula tem dois momentos de dipolo de transição longitudinais ao eixo molecular. Uma transição vibracional devido à



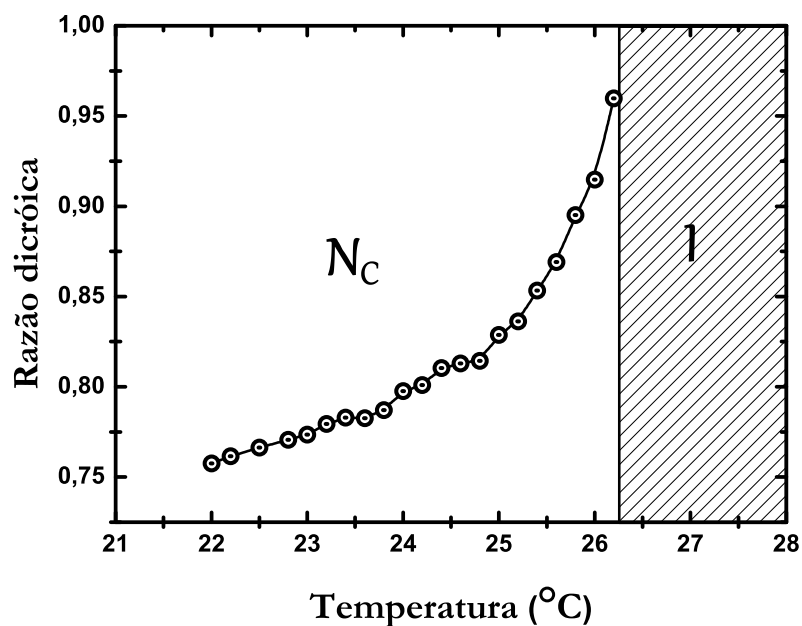


Figura 4.26: Razão dicróica ( $R = \alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$ ) do sistema TTAB versus temperatura, para fase  $N_C$ , com  $\lambda = 589 \text{ nm}$ .

ligação tripla  $C \equiv N$  no grupo ciano e outra eletrônica entre os estados  $\pi$  e  $\pi^*$  dos elétrons- $\pi$  deslocalizados [102].

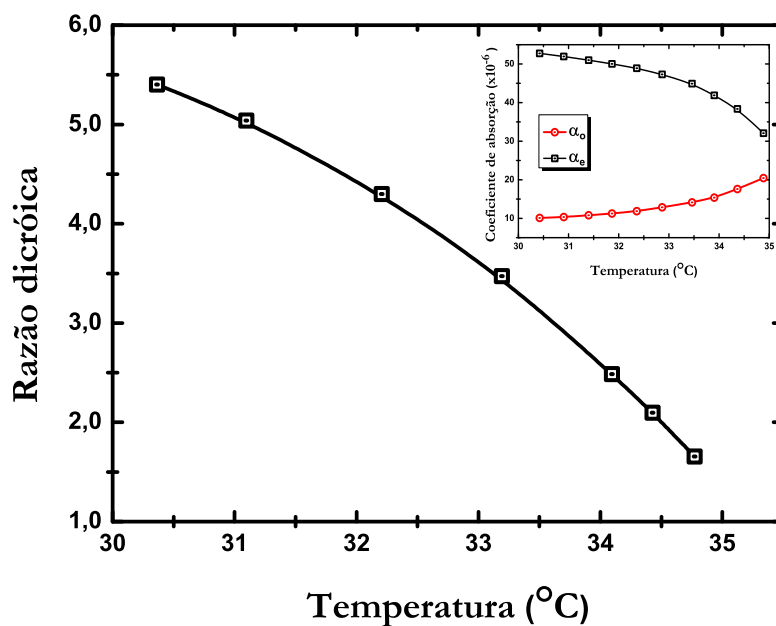


Figura 4.27: Razão dicróica do 5CB versus temperatura para  $\lambda = 282 \text{ nm}$ . No gráfico menor (inset) é mostrado o coeficiente de absorção, ordinário e extraordinário, em função da temperatura para o mesmo comprimento de onda..

## 4.6 Determinação do parâmetro de ordem

É parte integrante do presente trabalho mensurar o grau de ordenamento do sistema liotrópico, através do parâmetro de ordem escalar, usando os valores experimentais da razão dicróica determinados na seção anterior. A princípio existe diversas maneiras de determiná-lo ou estimá-lo, contudo, a técnica de espectroscopia UV-VIS de luz polarizada é uma das poucas técnicas que permite determiná-lo diretamente a partir dos dados da anisotropia de absorção, e que apresenta um arranjo experimental relativamente simples em relação às demais técnicas experimentais. É com esta técnica que, determinaremos nesta seção, o parâmetro de ordem molecular e estimaremos o parâmetro de ordem micelar para a fase nemática calamítica proveniente de duas misturas liotrópicas, Amostra-1 e Amostra-2.

A razão dicróica  $R$ , calculada a partir dos coeficientes de absorção (ou absorbância) paralelo e perpendicular com a direção do diretor do cristal líquido nemático calamítico, se relaciona diretamente com o parâmetro de ordem do momento de transição por meio das equações (2.121) e (2.107). Por outro lado, quando o momento de transição forma um ângulo  $\beta$  com o eixo longo do agregado micelar o parâmetro de ordem da micela passa a ser descrito pela equação (2.128), mas se  $\beta$  é considerado fixo, esse parâmetro de ordem pode ser estimado pela equação (2.126), que por sua vez, é a mesma equação que descreve o parâmetro de ordem das moléculas nos cristais líquidos termotrópicos, em que  $\beta$  neste caso corresponde o ângulo entre momento de transição e o eixo molecular longo.

A figura 4.28 mostra em valores absolutos os parâmetros de ordem da fase nemática calamítica para o sistema KL. Pelas equações (2.107) e (2.121), determinou-se o parâmetro de ordem do momento de transição a partir dos dados dos índices de refração, absorbância e razão dicróica. É possível observar que o efeito do campo interno não influencia muito no parâmetro de ordem, isto é,  $S(n, A) \cong S(R)$ . Esta fraca influência se deve a baixa anisotropia do meio, que é da ordem de  $10^{-3}$ .

O comportamento do parâmetro de ordem do agregado ( $S_{micela}$ ) é também mostrado figura 4.28. Para estimá-lo, consideramos aqui um modelo cilíndrico ao invés de uma micela esferoidal, com forma de um elipsoide prolato, que foi reportado por Hendrix e colaboradores [13] por medidas de raio-X, em um sistema liotrópico similar. A razão que nos leva a conjecturar da utilização de um modelo cilíndrico está no fato de estarmos interessados somente na parte da estrutura da micela a qual determina a anisotropia da amostra. Além do mais, o valor

negativo encontrado para o dichroísmo fornece indícios de que o momento de dipolo de transição é significativamente inclinado em relação ao diretor  $\vec{n}$ . Portanto, aqui as duas extremidades hemisféricas da micela não são levadas em conta, mas apenas a parte central cilíndrica que a constitui, o que nos permite assumir  $\beta = \pi/2$ , uma vez que os dipolos de transição estão contidos no plano das moléculas anfifílicas e, estas, em média, estão orientadas transversalmente em relação ao maior eixo da micela calamítica. Então, sob esta hipótese, a equação (2.126) pode ser escrita como  $S_{micela} = -2S_{\mu}$ , onde o fator multiplicativo 2 é o termo que superestima o parâmetro de ordem  $S_{micela}$ .

O comportamento do parâmetro de ordem para a fase  $N_C$ , figura 4.28, apresenta um valor máximo de aproximadamente 0,45 em torno de 25 °C, correspondente a máxima ordem orientacional adquirida pela mesofase. A partir desta temperatura, observa-se que o parâmetro de ordem tende a zero tanto com o aumento ou quanto com a redução da temperatura. Essa tendência do parâmetro de ordem revela a existência de duas fases isotrópicas, uma reentrante a baixa temperatura ( $\approx 14$  °C) e outra em alta temperatura ( $\approx 52$  °C).

Pela figura 4.28 é possível observar que a curva do parâmetro de ordem tende a zero em direção às proximidades das fases isotrópicas  $I_{RE}$  e  $I$ , com diferentes intensidades, sendo maior nas proximidades da transição  $N_C \Rightarrow I_{RE}$  do que nas proximidades  $N_C \Rightarrow I$ . Em um estudo prévio, para uma mistura liotrópica similar, foi mostrado que estas duas transições de fases não pertencem a mesma classe universal [97], tendo o parâmetro de ordem expoentes críticos diferentes nas vizinhanças das transições de fases e, como estes expoentes medem o grau de inclinação da curva do parâmetro de ordem, as intensidades devem diferir-se, o que está em conformidade com o resultado apresentado. Além disso, em alguns trabalhos [97, 103] foram evidenciados que as transições de fases  $N_C \Leftrightarrow I$  e  $N_C \Leftrightarrow I_{RE}$  são essencialmente diferentes, sendo a transição  $N_C \Leftrightarrow I$  caracterizada como de primeira ordem, possuindo um comportamento usual a de uma transição  $N \Leftrightarrow I$ , enquanto a outra,  $N_C \Leftrightarrow I_{RE}$ , é caracterizada como sendo uma transição de segunda ordem.

Para o sistema TTAB, foi também considerado  $\beta = \pi/2$  para a determinação do parâmetro de ordem do agregado micelar, em razão da simetria da fase  $N_C$  desse sistema com a do sistema KL. Na figura 4.29 é apresentada os parâmetros de ordem do TTAB, por intermédio da figura se observa que os parâmetros de ordem do momento de dipolo de transição também não são influenciados pelo efeito de campo interno, ou seja,  $S(n, A) \cong S(R)$  e, além disso, os parâmetros de ordem são crescentes com o decréscimo da temperatura, o que mostra que uma

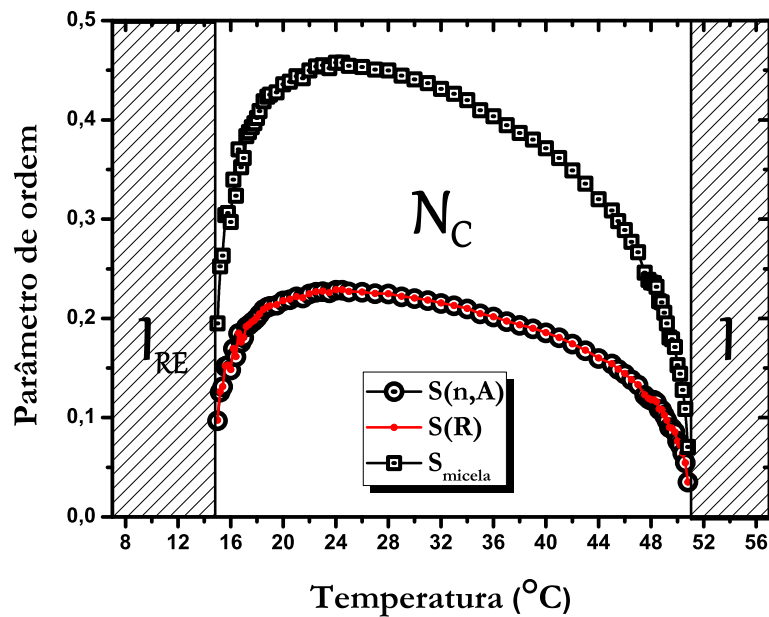


Figura 4.28: Parâmetro de ordem da fase  $N_C$  em função da temperatura, sistema KL. Os parâmetros de ordens do momento de dipolo de transição  $S(R)$  é obtido pela razão dicróica e  $S(n, A)$  através dos índices de refração e absorvância. O parâmetro de ordem da micela ( $S_{micela}$ ) é obtido pela relação  $S_{micela} = -2S(n, A)$ .

fase isotrópica reentrante em baixa temperatura não deve coexistir. Fato que condiz com a linha do diagrama de fase. Porém, com o aumento da temperatura os parâmetros de ordem revelam que a fase nemática não subsiste indefinidamente, pois esta tende a zero continuamente quando a amostra se aproxima da transição de fase  $N_C \Rightarrow I$  em  $26,2^\circ\text{C}$ , sofrendo apenas uma pequena descontinuidade (salto) na temperatura de transição.

Na figura 4.30 está exibido o parâmetro de ordem para o composto 5CB, obtidos a partir dos dados da figura 4.27. Devido à alta anisotropia do meio, da ordem de  $10^{-1}$ , é possível observar um pequeno deslocamento (shift) no comportamento do parâmetro de ordem, quando é levado em conta à correção do efeito do campo interno.

Para o 5CB, é possível observar que o parâmetro de ordem é maior do que os valores encontrados para os sistemas liotrópicos. Essa diferença revela que a matriz nemática liotrópica é menos uniforme do que a do termotrópico, isto pode estar associado no fato de que o parâmetro de ordem da micela é dependente de dois outros parâmetros de ordem,  $S_{micela} = S_\mu/S_a$ , ao contrário do termotrópico que só depende de um,  $S_{molec} = S_\mu$ .

Os termos  $S_\mu$  e  $S_a$  que definem o parâmetro de ordem para um sistema de agregados (micelas) contribuem de forma diferentes nas transições de fases  $N_C \Rightarrow I$  e  $N_C \Rightarrow I_{RE}$ . Na transição

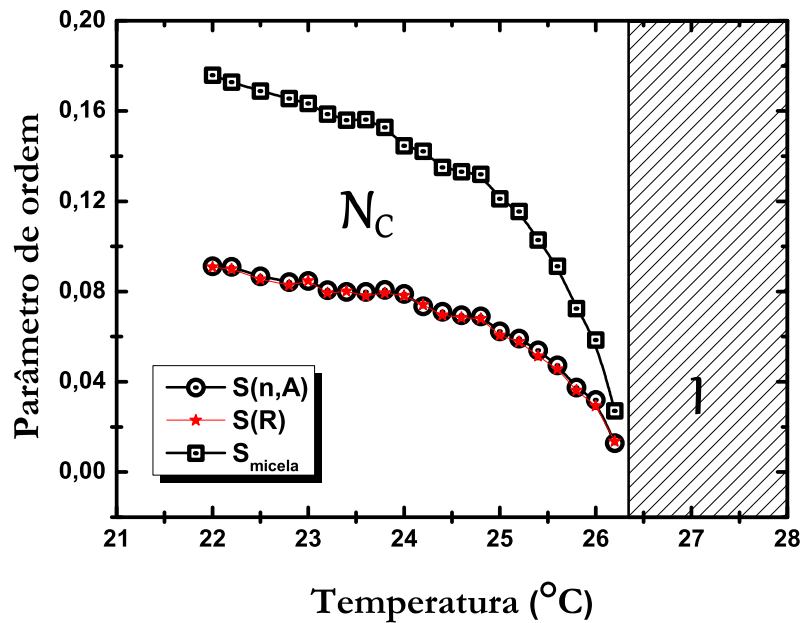


Figura 4.29: Parâmetro de ordem da fase  $N_C$  em função da temperatura, sistema TTAB. Os parâmetros de ordens do momento de dipolo de transição,  $S(R)$  e  $S(n, A)$ , são obtidos pela razão dicrótica ( $R$ ), índice de refração ( $n$ ) e absorvância ( $A$ ), respectivamente. O parâmetro de ordem da micela ( $S_{micela}$ ) é obtido pela relação  $S_{micela} = -2 S(n, A)$ .

$N_C \Rightarrow I$  é esperado uma redução em  $S_\mu$ , devido a uma consequência de um aumento na flutuação aleatória térmica dos eixos longos das micelas com o incremento da temperatura, que pode se tornar suficientemente grande de modo a superar a orientação micelar e, conseqüentemente, anular de forma global o alinhamento coerente das micelas, tornando o meio isotrópico. Por outro lado, na transição  $N_C \Rightarrow I_{RE}$ , o mecanismo que faz a amostra transitar para a fase isotrópica reentrante é outro, neste caso é aceito que a transição  $N_C \Rightarrow I_{RE}$  ocorre devido a uma mudança na conformação da micela liotrópica, cuja a forma de sua anisotropia decresce com a redução da temperatura até que ela se torne suficientemente isométrica (i.e. a geometria micelar se aproxima da forma de uma esfera) [104, 105], assim o meio passa a ter característica de uma amostra isotrópica. Nesta circunstância, o termo preponderante para a fazer  $S_{micela}$  tender a zero na transição de fase nemático calamítico  $\Rightarrow$  isotrópico reentrante não é simplesmente o termo  $S_a$  ou  $S_\mu$ , mas é a razão desses termos, pois qualquer mudança em  $S_a$  acarretará também uma mudança em  $S_\mu$ , pelo simples fato de que o momento de dipolo de transição coincide com o plano das moléculas anfífilas, e assim, qualquer alteração no sistema, tanto na conformação quanto na orientação média dos eixos dos agregados podem contribuir para este fato.

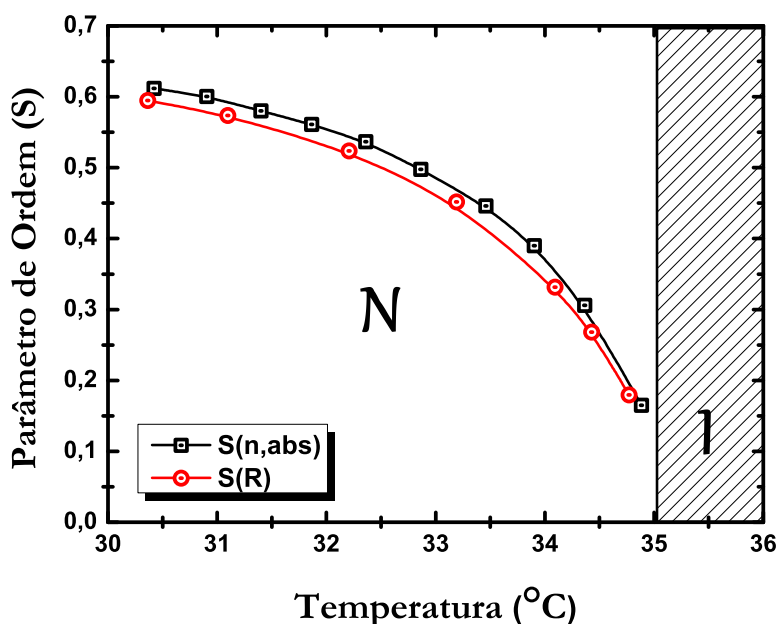


Figura 4.30: Parâmetro de ordem da fase  $N$  em função da temperatura para o composto termotrópico 5CB.

## 4.7 Entropia da fase nemática calamítica

Nesta seção, determinaremos uma propriedade fundamental dos cristais líquidos, a entropia de ordenação, para uma amostra de cristal líquido nemática calamítica, Amostra-1, situada entre duas fases isotrópicas.

Do ponto de vista da física, a entropia é uma propriedade fundamental relacionada à desordem do sistema e, geralmente, a sua medida associada a um determinado processo físico é somente uma medida indireta. Contudo, nesta seção utilizaremos como base o conceito da entropia de imagem (cores), que é uma medida direta, para determinar a correspondente entropia da fase  $N_C$ , uma vez que a ordem dos cristais líquidos pode ser reconhecida pela homogeneidade na transmissão da luz, isto é, quanto mais regular é a transmissão, mais ordenado está o sistema.

Para determinar a entropia de cores, será feito um tratamento estatístico das cores RGB para cada textura capturada pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada, ou seja, realizar-se-á um procedimento análogo ao que foi feito para obter o desvio padrão das cores RGB. Entretanto, no presente caso, será utilizado o conceito de entropia de imagem  $\Sigma_c$ , que pode ser definida como um número quantificador da aleatoriedade da imagem; quanto maior este número, mais irregular, atípica ou despadronizada será a imagem digital analisada.

Em geral, uma imagem pode ser pensada como uma representação visual de um objeto.

Do ponto de vista matemático, uma imagem digital pode ser vista como uma função  $f(x, y)$  bidimensional, e a amplitude desta função em qualquer par de coordenadas  $(x, y)$  é chamado de intensidade ou nível de cor (vermelho, verde ou azul) da imagem no referido ponto. Em outras palavras, uma imagem digital pode ser vista como uma sucessão de dígitos representando uma sequência ordenada de *pixels*, os quais podem ser decompostos em três cores: vermelho (R), verde (G) e azul (B) e, para cada uma destas cores, os valores de intensidade que definem a tonalidade pode variar de 0 até 256. Desta forma, é possível fixar uma cor  $c$  e considerar a distribuição de intensidades desta ao longo de toda a imagem. Assim, uma função de distribuição normalizada  $\Omega_c(i)$  pode ser associada para uma dada cor  $c$  em um conjunto de todos os pixels de uma dada imagem, com  $i$  assumindo qualquer um dos 256 valores de intensidade da correspondente cor. Desta forma, a entropia de uma imagem é dada por [106]:

$$\Sigma_c = - \sum_{i=0}^{255} \Omega_c(i) \ln [\Omega_c(i)]. \quad (4.2)$$

Na figura 4.31, está mostrado o perfil da entropia em função da temperatura encontrado para a fase  $N_C$ , calculado através de  $\Sigma_R$ , eq.(4.2), com  $R$  representando a cor vermelha. Pela figura, é possível distinguir duas regiões. A primeira corresponde a um comportamento usual da entropia em alta temperatura, onde a entropia cresce com o aumento da temperatura. A outra é o comportamento reverso, a entropia cresce com o decréscimo da temperatura. Este último comportamento pode não parecer ser um comportamento físico, entretanto pode ser entendido quando se leva em consideração que as micelas podem sofrer mudanças com a temperatura.

Com o propósito de dar uma interpretação para a entropia da imagem, passa-se a assumir que a homogeneidade da luz transmitida em toda amostra é proporcional a orientação média do alinhamento do diretor. Então, seguindo o modelo de Maier-Saupe e assumindo que a probabilidade de encontrar um eixo micelar nemático desviando por um ângulo  $\theta$  do diretor é dado por [8]:

$$P(\theta) d\theta = \frac{d[\cos(\theta)] e^{\mathcal{K}[\cos^2(\theta) - \frac{1}{3}]}}{Z}, \quad (4.3)$$

onde  $\mathcal{K} = 3SV/2k_B T$ ,  $S$  é o parâmetro de ordem,  $V$  é o potencial de alinhamento entre micelas/moléculas nemática,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura, e  $Z = 2 \int_0^\pi d[\cos(\theta)] \exp[\mathcal{K}(\cos^2(\theta) - \frac{1}{3})]$  é a função de partição angular. Tendo a probabilidade de uma dada distribuição angular  $P(\theta)$ , a correspondente entropia pode ser calculada através

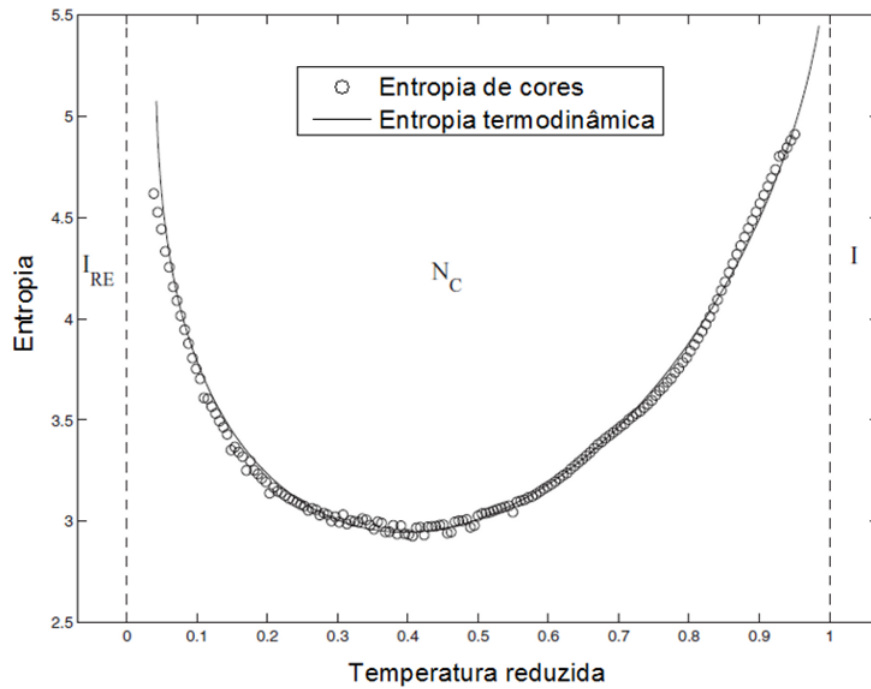


Figura 4.31: Entropia *versus* temperatura reduzida de uma amostra nemática calamítica liotrópica compreendida entre duas fases isotrópicas, uma reentrante a baixa temperatura e outra usual em alta temperatura.

da equação (4.4):

$$\Sigma = -k_B \int_0^\pi d[\cos(\theta)] P(\theta) \ln[P(\theta)]. \quad (4.4)$$

Um cálculo não tão trivial mostra que a solução exata para  $\Sigma$  pode ser dada por:

$$\Sigma = \frac{1}{4} \left\{ 1 + 2\mathcal{K} - \frac{2e^{\mathcal{K}\sqrt{\mathcal{K}}}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} i(\sqrt{\mathcal{K}})} - 2 \ln \left[ \frac{e^{\mathcal{K}\sqrt{\mathcal{K}}}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} i(\sqrt{\mathcal{K}})} \right] \right\}, \quad (4.5)$$

onde  $\operatorname{erf} i(x)$  é a função erro imaginária, com argumento  $x$ .

Como consequência direta na hipótese da homogeneidade, assume-se que as equações (4.2) e (4.4) são proporcionais. Para obter o perfil da entropia  $\Sigma$  em função da temperatura, é preciso conhecer a dependência de  $\mathcal{K}$  com a temperatura. A princípio,  $\mathcal{K}$  possui uma dependência explícita em  $T$  e implícita através do parâmetro de ordem  $S$  e do potencial de interação  $V$ . O perfil de  $S$  foi determinado pela técnica de espectroscopia óptica de luz polarizada, figura 4.32. No caso de  $V$ , é assumida uma pequena dependência com a temperatura, isto é,  $V \approx V_o (1 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots)$ , onde  $a_1, a_2, \dots$ , são pequenos. Diante de tais considerações, encontrou-se o perfil de  $\Sigma$  com a temperatura, o qual está representado por uma linha contínua no gráfico da figura 4.31.



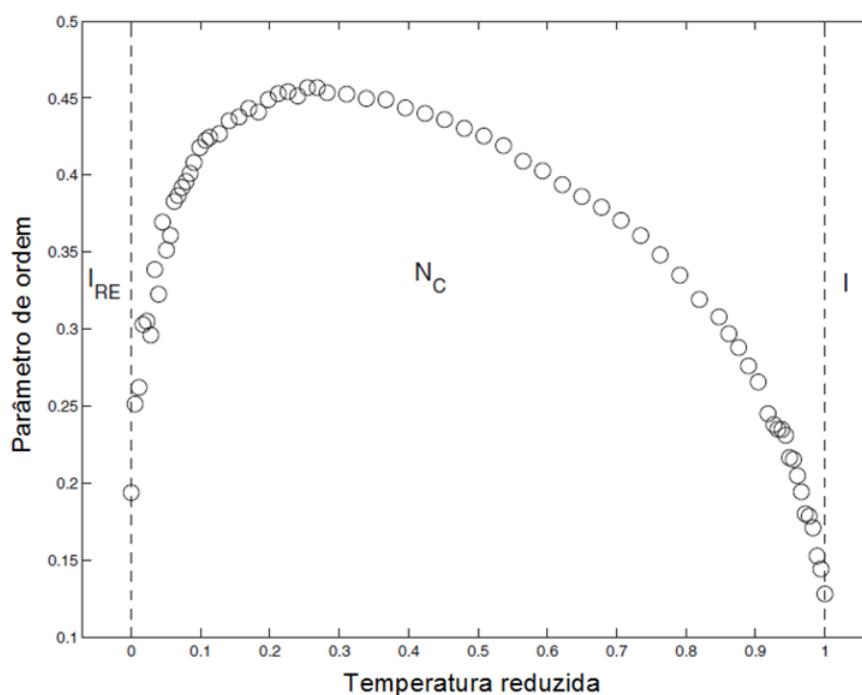


Figura 4.32: Parâmetro de ordem micelar, referente a figura 4.28, reescrito aqui em termos da temperatura reduzida.

Pela figura 4.31, observa-se uma boa concordância entre as curvas obtidas pela entropia de imagem (cores) e pelo modelo de Maier-Saupe, não só nas proximidades da transição de fase  $N_C \Rightarrow I$ , mas também na região de transição de fase  $N_C \Rightarrow I_{RE}$ . O aumento observado na entropia com o decréscimo da temperatura nada mais é do que um comportamento aparentemente anômalo da entropia, mas uma consequência direta da existência de uma fase isotrópica reentrante a baixa temperatura. Desta forma, a descrição deste resultado pelo modelo de Maier-Saupe não constitui uma surpresa, mas mostra que a entropia de cores medida diretamente pela análise digital de imagem pode ser utilizada para revelar o perfil da entropia orientacional dos cristais líquidos.

# Capítulo 5

## Conclusões

No presente trabalho, têm-se como principais resultados a caracterização da sequência de fase  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$  e  $N_C \Leftrightarrow I$  para as respectivas misturas liotrópicas ternárias de  $KL$ ,  $DeOH$ ,  $D_2O$  e  $TTAB$ ,  $DeOH$ ,  $H_2O$ . Em analogia à estas também se investigou o composto termotrópico 5CB, com intuito de comparar as similaridades entre os compostos e a dinâmica das fases nemáticas.

Em primeira instância, os pontos de transições de fases e a morfologia das texturas foram identificados e estudados por microscopia óptica de luz polarizada. Do ponto de vista do processamento de análise digital de imagens, foi possível identificar com precisão os referidos pontos de transição e constatar que a dinâmica das texturas entre os compostos liotrópicos e termotrópico são bastante divergentes, sendo a mudança na textura liotrópica nemática muito mais significativa e suscetível do que o nemático termotrópico. Os gráficos das análises digitais comprovaram bem esta diferença observada entre os compostos.

Os índices de refração ordinários e extraordinários foram medidos através de um refratômetro de Abbe nas sequências de fase liotrópicas:  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$  e  $N_C \Leftrightarrow I$ ; e termotrópica  $N \Leftrightarrow I$  por um Atago. Deste estudo, pode-se concluir que as fases  $N_C$  possuem uma birrefringência óptica negativa, contrária ao termotrópico, em razão das moléculas anfifílicas estarem em média posicionadas com seus eixos longos, direção de maior polarizabilidade molecular, transversos ao eixo maior da micela, que coincide com o eixo óptico do sistema. Através do gráfico dos índices de refração da sequência de fase  $I_{RE} \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$  e  $N \Leftrightarrow I$ , se obteve qualitativamente o comportamento do coeficiente termo-óptico  $dn/dT$  pelo cálculo da derivada numérica dos índices. Neste constatou-se uma inversão no sinal de negativo para positivo em  $dn_o/dT$  ( $dn_e/dT$ ), em uma temperatura denominada de crossover, nas proximidades da transição

de fase  $N_C \Rightarrow I_{RE}$  ( $N_C \Rightarrow I$ ). Esta inversão também foi obtida quantitativamente pelo modelo de quatro parâmetros, o qual está fundamentado na equação de Vuks e no procedimento de Haller. Para o termotrópico, não foi observado nenhuma inversão de sinal das componentes  $dn_e/dT$  e  $dn_o/dT$  nas proximidades da transição  $N \Rightarrow I$ . Entretanto,  $dn_o/dT$  mostrou-se sempre positivo e inclusive nas proximidades do referido ponto de transição de fase, enquanto a outra se manteve sempre negativa.

Do ponto de vista da resposta óptica não linear, obtida pela técnica de varredura-Z (Z-scan), com resolução temporal na ordem de milissegundos, foi obtido o comportamento dos índices de refração não lineares para a fase  $N_C$  compreendida entre fases isotrópicas e  $N$ . Nesta escala temporal de milissegundos, o efeito predominante para  $n_2$  é de natureza térmica, oriunda de um aquecimento induzido pelo laser devido à absorção linear da amostra. O aquecimento opticamente induzido causa um decréscimo no parâmetro de ordem, na densidade e, também, uma mudança em todas as outras propriedades do meio dependentes da temperatura. No entanto, neste regime de tempo, as maiores mudanças no índice de refração não linear  $n_2$  são decorrentes de mudanças no coeficiente termo-óptico do meio,  $dn/dT$ , que, por sua vez, é fortemente influenciado pela variação do parâmetro de ordem  $S$  com a temperatura. Como consequência direta, se pode evidenciar que o comportamento de  $n_2$  com a temperatura segue o mesmo perfil do comportamento de  $dn/dT$ , visto que  $n_2 \propto -\theta \propto dn/dT$ .

A divergência observada em  $n_2$  ou  $dn/dT$ , tanto no sistema liotrópico quanto termotrópico, quando as fases nemáticas estão a transitar para as fases isotrópicas, deve-se ao fato de que o  $dS/dT$  diverge criticamente quando a temperatura  $T$  se aproxima da temperatura de transição de fase  $T_c$ , em razão de sua dependência com a temperatura ser dado por  $dS/dT = \Upsilon (1-T/T_c)^{\Upsilon-1}$ . No domínio  $N_C$  e  $N$ , os sinais de  $n_2$  permanecem inalterados; já nas proximidades da transição de fase  $N_C \Rightarrow I$ , observou-se uma inversão de sinal de  $n_{2||}$  (negativo para positivo) para fase  $N_C$ , enquanto o sinal da fase  $N$  permaneceu inalterado. Esta diferença em  $n_2$  ou  $dn/dT$ , entre os compostos, pode estar associada a uma mudança na conformação micelar, visto que as micelas são objetos flexíveis enquanto as moléculas, nos termotrópicos, são estruturas mais rígidas.

Neste trabalho foi também investigado o dicroísmo linear das fases  $N_C$  liotrópicas. De acordo com os resultados da anisotropia da absorção ou da razão dicróica, concluiu-se que os eixos maiores das moléculas anfífilas estão orientados transversalmente em relação ao eixo maior da micela prolata, logo, perpendicular ao diretor da fase nemática. Além disso, os dados mostraram que a luz é mais fortemente absorvida com incidência perpendicular do que a paralela

ao diretor, revelando que o momento de dipolo de transição está contido no plano das moléculas que compõem as micelas. Através dos dados do coeficiente de absorção e da razão dicróica pode-se determinar o parâmetro de ordem dos momentos de dipolo de transição e a partir deste superestimar o parâmetro de ordem da micela. Deste resultado, mostrou-se que o parâmetro de ordem para um sistema micelar é menor do que para um sistema molecular, no presente caso, o sistema termotrópico 5CB.

Com o parâmetro de ordem para a fase  $N_C$ , situada entre uma fase isotrópica reentrante em baixa temperatura e uma isotrópica em alta temperatura, foi calculado a entropia do sistema através da teoria de Maier-Saupe. Da mesma forma, mostrou-se que a entropia de cores obtida pela técnica de processamento de análise digital de imagens se ajusta perfeitamente com o predito pelo modelo teórico de Maier-Saupe. Este fato revela que a análise digital de imagens pode ser usada para revelar o perfil orientacional da entropia dos cristais líquidos.

## Perspectivas

As perspectivas deste trabalho são muitas, num tempo oportuno se pretende estender as análises da curva da transmitância normalizada com resolução espacial para outros modelos teóricos, bem como, determinar a absorção não linear e a difusividade térmica das mesofases estudadas neste trabalho. Além disso, pretende-se realizar novas medidas de z-scan em outras mesofases liotrópicas.

De um ponto de vista mais teórico ou quantitativo, é preciso exprimir de forma efetiva o sinal e o comportamento de  $dn/dT$ , através de dados experimentais, baseando-se na equação que o relaciona com o coeficiente de polarizabilidade e o coeficiente de expansão térmico. Pois, embora aqui quantificado pelo modelo de quatro parâmetros, este é um modelo bastante simplificado que descreve com razoável consonância o comportamento de  $dn/dT$  nas proximidades da transição de fase.

No desenvolvimento deste trabalho, também surgiu a possibilidade de expandir as medidas com a técnica de espectrofotometria de luz polarizada em uma fase nemática discótica liotrópica. Além do mais, seria oportuno e interessante expandir esta técnica para outras regiões do espectro eletromagnético, de modo a obter mais informações sobre o comportamento dos coeficientes de absorção e sobre as possíveis transições eletrônicas que porventura possam ocorrer em um cristal líquido liotrópico e comparar com os termotrópicos.

## Referências Bibliográficas

- [1] A. J. Laverde and F. Y. Fujiwara. *Ann. Magn. Reson.*, **3**(3):108–109, (2004).
- [2] G. Friedel. *Ann. Phys.*, **18**:273–474, (1922).
- [3] F. Reinitzer. *Mh. Chem.*, **9**(421), (1888).
- [4] O. Z. Lehmann. *Physik Chem.*, **4**(462), (1889).
- [5] H. Zocher, and V. Birstein, *Z. F. Physik Chem.*, **142A**(113), (1929).
- [6] I. C. Khoo. *Liquid Crystals*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2nd edition, 2007.
- [7] P. Oswald, P. Pieranski. *Nematic and cholesteric liquid crystals*. Taylor & Francis, New York, 2005.
- [8] P. G. de Gennes, and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, 2<sup>nd</sup> edition, 1993.
- [9] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Hill. *Handbook of liquid crystals*, volume 1. Wiley - VCH, 1998.
- [10] F. Ely, M. H. M. O. Hamanaka, A. P. Mammanna. *Quim. Nova*, **30**(7):1776–1779, (2007).
- [11] M. Shlens, MR. Stoltz, A. Benjamin. *West J. Med.*, **122**:367–370, (1975).
- [12] J. Charvolin, A. M. Levelut, and E. T. Samulski. *Le Journal de Physique - Lettres*, **40**(22):L587–L592, (1979).
- [13] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liérbet, and M. C. Holmes. *J. Phys. Chem.*, **87**(20):3991–3999, (1983).

- [14] L. J. Yu and A. Saupe. *Phys. Rev. Lett.*, **42**(12):1000–1003, (1980).
- [15] A. M. Figueiredo Neto and S. A. Salinas. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*. Oxford University Press, New York, 2005.
- [16] D. J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Pearson Addison Wesley, 3rd edition, 1999.
- [17] E. Hecht. *Óptica*. Lisboa, 2a edition, 2002.
- [18] K. D. Machado. *Teoria do eletromagnetismo*, volume 1. UEPG, Ponta Grossa, 2ª edição, 2004.
- [19] P. W. Atkins and L. Jones. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, Porto alegre, 5ª edição edition, 2010.
- [20] G. R. Fowles. *Introduction to Modern Optics*. Dover Publications, New York, second edition, 1989.
- [21] P. Atkins, and J. de Paula. *Physical Chemistry for the life sciences*. W. H. Freeman and Company, 2006.
- [22] T. Owen. *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. Agilent Technologies, Germany, 2000.
- [23] J. Grunenberg. *Computational Spectroscopy: methods, experiments and applications*. Wiley-VCH, 2010.
- [24] P. S. Nobel. *Physicochemical and environmental plant physiology*. Academic Press, 4th edition, 2009.
- [25] B. Christion, M. W. Leo, and S. Michael. *L. Phys. Chem. A*, 115(34):9612–9619, (2011).
- [26] K. K. Sharma. *OPTICS principles and applications*. Elsevier, United States, 2006.
- [27] M. Kleman and O. D. Lavrentovich. *Soft Matter Physics: An Introduction*. Springer-Verlag, New York, 2003.
- [28] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition edition, 1992.
- [29] Deng-Ke Yang and Shin-Tson Wu. *Fundamentals of liquid crystal devices*. John Wiley & Sons Ltd, England, 2006.

- [30] G. Barbero and L. R. Evangelista. *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*. Taylor & Francis Group, United States of America, 2006.
- [31] W. D. de Jeu. *Physical properties of liquid crystalline materials*. Gordon and Breach, New York, 1980.
- [32] S. H. Simpson, R. M. Richardson, and S. Hanna. *J. Chem. Phys.*, **123**(13):134904, (2005).
- [33] T. Scharf. *Polarized light in liquid crystals and polymers*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [34] G. B. Arfken, H. J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists*. Elsevier Academic Press, New York, 6<sup>a</sup> edition, 2005.
- [35] M. L. Boas. *Mathematical Methods in the Physical Sciences*. John Wiley & Sons, United States of America, 3rd edition, 2006.
- [36] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Hill. *Handbook of liquid crystals*, volume 2A. Wiley - VCH, New York, 1998.
- [37] B. Bahadur. *Liquid Crystals - Applications and uses*, volume 3. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda, 1992.
- [38] B. M. Bulheller, A. Rodger, and J. D. Hirst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**:2020–2035, (2007).
- [39] O. P. Boiko, R. M. Vasyuta, V. G. Nsxstrnki, *et. al. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **467**:181–194, (2007).
- [40] O. P. Boiko, R. M. Vasyuta, O. M. Semenyshyn, Y. A. Nastishin, and V. G. Nazarenki. *Ukr. J. Phys. Opt.*, **9**(4):236–246, (2008).
- [41] T. H. Maiman. *Nature*, (187):493–494, (1960).
- [42] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich. *Phys. Rev. Lett.*, **7**(4):118–119, (1961).
- [43] R. W. Boyd. *Nonlinear Opctis*. Rochester, New York, 3rd edition, 2007.
- [44] R. L. Sutherland. *Handbook of Nonlinear Optics*. Marcel Dekker, Inc., second edition, revised and expanded edition.

- [45] C. R. Mendonça, L. Misoguti, F. F. Dall'Agnol, S. C. Zilio. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **21**(2):272–279, (1999).
- [46] L. W. Gary and J. S. Edward. *Electro-optics Handbook*. McGraw-Hill, 2nd edition.
- [47] W. S. Martins, H. L. D. de S. Cavalcante, T. P. de Silans, M. Oriá, and M. Chevrollier. *Applied Optics*, **51**(21):5080–5084, (2012).
- [48] Y. R. Shen. *The principles of nonlinear optics*. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [49] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and *et. al.* *IEEE LEOS NEWSLETTER*, **21**:17–26, February (2007).
- [50] M. Sheik bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland. *Optics Letters*, **14**(17):955–957, (1989).
- [51] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland. *IEEE J. Quant. Electron*, **26**(4):760–769, (1990).
- [52] G. Tsigaridas, P. Persephonis, V. Giannetas. *Mater. Sci. Eng. B*, **165**(3):182–185, (2009).
- [53] L. C. Oliveira, and S. C. Zilio. *Appl. Phys. Lett.*, **65**:2121–2123, (1994).
- [54] D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miller, and S. D. Smith. *Opt. Lett*, **4**(10):331–333, (1974).
- [55] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery. *J. Appl. Phys.*, **36**:3–8, (1965).
- [56] S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne. *Applied Optics*, **21**(9):1663–1669, (1982).
- [57] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, R. C. Viscovini, S. L. Gómez, and A. J. Palangana. *Physical Review E*, **74**(6):062701, (2006).
- [58] F. L. S. Cuppo, A. M. F. Neto, and S. L. Gómez. *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**(6):1342–1348, (2002).
- [59] R. de Nalda *et al.* *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**(2):289–296, (2002).
- [60] C. A. Carter e J. M. Harris. *Appl. Phys.*, **23**(3):476–481, 1984.



- [61] P. P. Banerjee. *Nonlinear Optics: theory, numeric modeling and applications*. Marcel Dekker Inc., 2004.
- [62] F. Simoni. *Nonlinear optical properties of liquid crystals and polymer dispersed liquid crystals*, volume 2. World Scientific, 1997.
- [63] I. C. Khoo. *Physics Reports*, (471):221–267, (2009).
- [64] G. K. L. Wong, and Y. R. Shen. *Physical Review Letters*, **30**(19):895–897, (1973).
- [65] R. D. V. G. L. Narasimha, and S. Jayaraman. *Physical Review A*, **10**(6):2457–2460, (1974).
- [66] I. C. Khoo and S. T. Wu. *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*. World Scientific Publishing, New Jersey, 1993.
- [67] J. Prost, J. R. Lalanne. *Physical Review A*, **8**(4):2090–2093, (1973).
- [68] G. K. L. Wong, and Y. R. Shen. *Physical Review Letters*, **32**(10):527–530, (1974).
- [69] B. Y. Zel'dovich, N. V. Taberyan, and Y. S. Chilingaryan. *Sov. Phys. JETP*, **54**(1), (1981).
- [70] I. Janossy, A. L. Lloyd, B. S. Wherret. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **179**:1–12, (1990).
- [71] F. Simoni L. Lucchetti, M. Di Fabrizio, O. Francescangeli. *Optics Communications*, 233(4-6):417–424, (2004).
- [72] D. I. Kovsh, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland. *OPTICS EXPRESS*, **4**(8), (1999).
- [73] S. G. Lukishova. Cumulative self-phase modulation in planar nematics driven by 532-nm nanosecond laser pulses. In *Power-Limiting Materials and Devices, 128*. Proc. SPIE 3798, (1999). doi: 10.1117/12.363872.
- [74] A. M. Figueiredo. *Brazilian Journal of Physics*, **22**(2):85–91, (1992).
- [75] S. L. Gómez. PhD thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- [76] J. Li, S. Gauzia, and S. T. Wu. *Optics Express*, **12**(9), (2004).
- [77] J. Li, S. Gauza, S. T. Wu. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **453**:355–370, (2006).
- [78] A. Kumar. *Acta Physica Polonica A*, **112**(6):1213–1221, (2007).

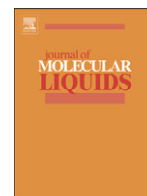
- [79] T. N. Soorya, A. Gupta, and *et. al.* *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **44**:524–531, July (2006).
- [80] J. R. D. Pereira. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2001.
- [81] W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro and A. J. Palangana. *Eur. Phy. J. E*, **24**:247–250, (2007).
- [82] P. A. Santoro. Master's thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2002.
- [83] A. R. Sampaio, N. M. Kimura, R. C. Viscovini, P. R. G. Fernandes and A. J. Palangana. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **422**:57–63, (2004).
- [84] A. R. Sampaio, A. J. Palangana and R. C. Viscovini. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **408**(1):45–51, (2004).
- [85] H. V. Ribeiro, L. Zunino, E. K. Lenzi, P. A. Santoro, R. S. Mendes. *PLOS ONE*, **7**(8):e40689, (2012).
- [86] S. S. Sastry, B. G. S. Rao, K. B. Mahalakshmi, K. Mallika, C. N. Rao and Ha Sie Tiong. *ISRN Condensed Matter Physics*, **2012**(423650), (2012). doi:10.5402/2012/423650.
- [87] A. R. Sampaio. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [88] N. M. Kimura. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [89] E. Charlet, E. Grelet. *Physical Review E*, **78**(5):041707, (2008).
- [90] M. R. Puica. *Romanian Reports in Physics*, **58**(4):491–518, (2006).
- [91] P. Oswald, P. Pieranski. *Nematic and cholesteric liquid crystals*. 2005.
- [92] J. R. D. Pereira, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, *et. al.* *Physical Review E*, **61**(5):5410–5413, (2000).
- [93] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana, and M. L. Baesso. *Physical Review E*, **64**(6):062701, (2001).
- [94] J. H. Rohling, J. Mura, J. R. D. Pereira, *et. al.* *Brazilian Journal of Physics*, **32**(2B):575–583, (2003).

- [95] F. L. S. Cuppo, S. L. Gómez, A. M. Figueiredo Neto. *Physical Review E*, **67**(5):051711, (2003).
- [96] F. L. S. Cuppo, A. M. F. Neto. *Langmuir*, **18**(18):9647–9653, (2002).
- [97] M. Simões, A. de Campos, P. A. Santoro, A. J. Palangana. *Phys. Lett. A*, **333**(1-2):120–123, (2004).
- [98] L. Li, G. Hu, P. Palffy-Muhoray, M. A. Lee. Z-scan measurements of optical nonlinearities in nematic liquid crystals. In *Nonlinear and Electro-Optic Materials for Optical Switching*, 107. Proc. SPIE 1692, (1992). doi: 10.1117/12.138053.
- [99] H. J. Yuan, L. Li, P. Palffy-Muhoray. Nonlinear birefringence of nematic liquid crystals. In *Electro-Optical Materials for Switches, Coatings, Sensor Optics, and Detectors*, 363. Proc. SPIE 1307, (1990). doi: doi:10.1117/12.21711.
- [100] M. R. Kuzma, V. Skarda, and M. M. Labes. *J. Chem. Phys.*, **81**(7):2925–2927, (1984).
- [101] M. Laurent, B. Samori. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(17):5109–5113, (1987).
- [102] L. M. Blinov. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Spring, New York, 2011.
- [103] M. Simões, M. Pazetti, S. M. Domiciano, D. A. Oliveira, and A. J. Palangana. *Physical Review E*, **78**(2):022702, (2008).
- [104] M. J. de Oliveira and A. M. Figueiredo Neto. *Physical Review A*, **34**(4):3481–3482, (1986).
- [105] C. Rosenblatt. *Physical Review A*, 34(4):3551–3553, (1986).
- [106] R. C. Gonzalez, R. E. Woods, S. L. Eddins. *Digital Image Processing Using MATLAB*. Getesmark Publishing, 2nd edition, 2009.

## Artigos publicados

A seguir estão os artigos publicados precedentes das pesquisas desenvolvidas ao longo do doutorado.

- 1 - G.P. Souza, D.A. Oliveira, D.D. Luders, N.M. Kimura, M. Simões, A.J. Palangana, Journal of Molecular Liquids, **156**, p. 184-186, (2010).
- 2 - D.A. Oliveira, N. Hioka, D.D. Luders, N.M. Kimura, M. Simões, A.J. Palangana, Journal of Molecular Liquid, **166**, p. 81-83, (2012).
- 3 - F.M.C. Freire, N.M. Kimura, D.D. Luders, A.J. Palangana, M. Simões, Physical Review E, **88**, p. 064502, (2013).
- 4 - W.S. Braga, O.R. Santos, D.D. Luders, A.R. Sampaio, N.M. Kimura, M. Simões, A.J. Palangana, Journal of Molecular Liquids, **187**, p. 20-23, (2013).
- 5 - O.R. Santos, W.S. Braga, D.D. Luders, N.M. Kimura, M. Simões and A.J. Palangana, Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic lyotropic phases. Journal of Molecular Liquids, **197**, p. 120-123, (2014).



## Short Communication

## An analogy between biaxial crystal and biaxial nematic lyotropic phase

G.P. Souza<sup>a</sup>, D.A. Oliveira<sup>a,b</sup>, D.D. Luders<sup>a</sup>, N.M. Kimura<sup>a</sup>, M. Simões<sup>c</sup>, A.J. Palangana<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790 – 87020-900 – Maringá, Paraná, Brazil<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006, Campo Mourão, Paraná, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990, Londrina, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 7 April 2010

Received in revised form 11 May 2010

Accepted 27 May 2010

Available online 2 June 2010

## Keywords:

Biaxial crystal

Biaxial nematic

Biaxial positive nematic

Biaxial negative nematic

Discotic nematic

Calamitic nematic

## ABSTRACT

The biaxial nematic phase ( $N_B$ ), the intermediate phase between the discotic nematic ( $N_D$ ) and calamitic ( $N_C$ ) nematic phases, is investigated from refractive index data in a potassium laurate-decanol- $D_2O$  mixture. Temperature dependence of the angle ( $2V$ ) between two optic axes of this  $N_B$  phase is obtained with the use of a procedure which is analogous to that used in a biaxial crystal. In this context, biaxial positive ( $N_B^+$ ) and biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phases are optically characterized. A transition from a  $N_B^+$  to a  $N_B^-$  configuration is found at this point where the corresponding angle reaches the maximum value. In this case, the micelle loses its predominant discotic shape to acquire a predominant calamitic shape.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The biaxial nematic lyotropic phase ( $N_B$ ), the intermediate phase between the discotic nematic ( $N_D$ ) and calamitic ( $N_C$ ) nematic phases, was first reported by Yu and Saupe [1] and it still is the subject of extensive studies [2–10]. From the 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 nematic medium [11]. Optical birefringence ( $\Delta n = n_e - n_o$ ) is an macroscopic order parameter of the nematic phase, where  $n_e(n_o)$  is the extraordinary (ordinary) refractive index defined for plane wave travelling in uniaxial nematic medium with the polarization parallel ( $\parallel$ ) or perpendicular ( $\perp$ ) to the optic axis of the nematic sample. This parameter is positive (negative) in  $N_D$  ( $N_C$ ) uniaxial nematic phase. The orientational configuration of the  $N_B$  phase is defined by three orthogonal axes of symmetric,  $\vec{l}$ ,  $\vec{m}$  and  $\vec{n}$  fixed in the micelle. Therefore, these axes are not independent but coincide with the axes of the coordinate system [11] and  $\vec{l} = \vec{m} \times \vec{n}$ . The laboratory frame axes are defined with the 1–2 plane parallel to the boundary surfaces and 3 is the normal axis to the largest surface of the sample cell with 1(2) parallel axis to the length (width) of the cells [3]. In this way, two optical birefringences ( $\Delta_{32} = n_3 - n_2$  and  $\Delta_{12} = n_1 - n_2$ ) and  $n_1$ ,  $n_2$  and  $n_3$  (refractive indices) are linear optical parameters characteristic of the biaxial nematic phase.

Optical birefringence measurements [2,3] have confirmed the occurrence of a  $N_B$  observed between the  $N_D$  and  $N_C$  phases for the potassium laurate, 1-decanol and  $D_2O$  lyotropic mixtures [1]. In addition, refractive index measurements determined in [7], by means of the refractometry and conoscopic techniques, near the reentrant isotropic ( $I_{RE}$ )– $N_D$ – $N_B$ – $N_C$ –isotropic ( $I$ ), from a similar lyotropic system, have indicated a special point in the range of the  $N_B$  phase where the three refractive indices,  $n_2 = (n_1 + n_3)/2$ , are correlated. Refractive index data are used to obtain the angle ( $2V$ ) between two optic axes of the  $N_B$  phase, analogously to what is done in the biaxial crystal. In this way, biaxial positive ( $N_B^+$ ) and biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phases are optically characterized and a transition from a  $N_B^+$  to a  $N_B^-$  configuration, at the point where the corresponding angle reaches the maximum value, is found and discussed in this work.

## 2. Fundamentals

The biaxial nematic phase ( $N_B$ ) investigated in this work appears in a phase diagram line [1,4] from lyotropic mixtures with the following concentrations in weight percent: potassium laurate (KL:25.20), decanol (DeOH:6.24) and  $D_2O$ :68.56. DeOH (>99% purity) and  $D_2O$  (>99% purity) are commercially available and were obtained from Aldrich. KL was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further purified by recrystallization with ethanol several times in the laboratory. The compounds for this synthesis came from Merck. The phase transitions [7] were identified and characterized through optical microscopy, optical conoscopy, optical refractometry and digital image processing [12] as follows:  $I_{RE} - N_D$  (14.3 °C),  $N_D - N_B$  (24.8 °C),  $N_B - N_C$

\* Corresponding author.

E-mail address: [palanga@dfi.uem.br](mailto:palanga@dfi.uem.br) (A.J. Palangana).

(26.9 °C) and  $N_C-I$  (37.8 °C). Extraordinary and ordinary refractive indices were determined by means of an Abbe refractometer, coupled with optical polarizer, over the entire range of  $N_D$  and  $N_C$  phases and near the  $N_D-I_{RE}$  and  $N_C-I$  phase transitions. Optical birefringence is positive (negative) in  $N_D$  ( $N_C$ ) uniaxial nematic phase where both indices trend to one index in  $I_{RE}$  ( $I$ ) isotropic phase. The refractive indices ( $n_1, n_2$  and  $n_3$ ) in the domain of the  $N_B$  were determined by independent kinds of optical measurements. The refractive index ( $n_1$ ) was measured by means of an Abbe refractometer and  $n_2$  performed from data of the optical birefringence,  $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$ , through a Berek tilt compensator positioned in an optical polarizing microscope [13,14]. The refractive index  $n_3$  was determined from the symmetric invariant ( $\sigma_3$ ) of the order parameter [3,15]. This order parameter is related to the optical birefringences [3] as,  $\sigma_3 = -32/27 \langle n \rangle^3 (\Delta n_{21} - \Delta n_{32})(2\Delta n_{21} + \Delta n_{32})$  ( $\Delta n_{21} + 2\Delta n_{32}$ ), where  $\langle n \rangle$  is the average value of the refractive index,  $\Delta n_{21} = -\Delta n_{12} = n_2 - n_1$  and  $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$ , respectively. According to the mean-field theory  $\sigma_3$  versus temperature ( $T$ ) presents a linear behavior in the range of the  $N_B$  phase, given by  $\sigma_3(T) = 7.73 \times 10^{-7} - 2.95 \times 10^{-8} T$  [7]. In this way, from independent measurements of  $n_1, \Delta n_{12} = n_1 - n_2$  and  $\sigma_3(T)$ , the refractive indices ( $n_1, n_2$  and  $n_3$ ) were obtained versus temperature along the  $N_B$  phase. The details of these refractive index measurements are discussed and described in reference [7]. Likewise, the biaxial crystal the angle ( $2V$ ) between two optic axes of the biaxial medium is given in terms of the refractive indices by Wahlsstrom [16],

$$\cos^2 V = \frac{n_1^2(n_3^2 - n_2^2)}{n_2^2(n_3^2 - n_1^2)} \quad (1)$$

Temperature dependence of the angle ( $2V$ ) is determined from Eq. (1) and special attention is given to the point where the mentioned angle reaches the maximum value in the range of the  $N_B$  phase. We show that this particular point reflects a change in the shape anisotropy of micellar aggregates.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the refractive indices  $n_1, n_2$  and  $n_3$  versus temperature in the domain of the  $N_B$  phase transitions. From these refractive indices, one obtains the optical birefringences  $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$  and  $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$ . In absolute values  $\Delta n_{32}$  ( $\Delta n_{12}$ ) decreases (increases) as the temperature increases. We remember that this result is in

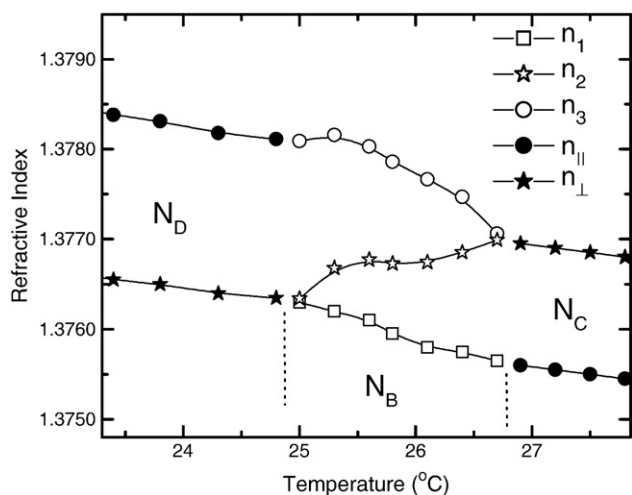


Fig. 1. Refractive index versus temperature.  $N_D$ ,  $N_B$  and  $N_C$  are the discotic nematic, biaxial nematic and calamitic nematic phases, respectively. The solid line is intended to be a guide to the eye [7].

accordance with the birefringence measurements performed in a similar lyotropic mixture [2,3] and shows the reliability of the refractive index data. Fig. 1 also shows extraordinary and ordinary refractive indices near the  $N_D-N_B$  and  $N_C-N_B$  phase transitions, respectively. In this case, optical birefringence  $\Delta n_{32} = n_3(n_e) - n_2(n_o)$  is positive in the  $N_D$  phase and  $\Delta n_{12} = n_1(n_e) - n_2(n_o)$  is negative in the  $N_C$  phase in agreement with the liquid crystal literature [17,18].

The angle ( $2V$ ) results versus temperature in the range of the  $N_B$  phase are shown in Fig. 2. These data were obtained from Eq. (1) taking the refractive indices ( $n_1, n_2$  and  $n_3$ ) of experimental values into account. Note that this angle ( $2V$ ), near the  $N_B-N_D$  phase transition, increases and becomes maximum around 26.1 °C, and subsequently decreases as the temperature increases until near the  $N_B-N_C$  phase transition. In this point, where the angle ( $2V$ ) reaches the maximum value, the refractive indices ( $n_1, n_2$  and  $n_3$ ) are correlated by,  $n_2 = (n_1 + n_3)/2$  and corresponds to the change of the optic signal of the biaxial nematic phase that satisfies the relations [16],

$$(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1) \rightarrow N_B^+ \text{ and } (n_3 - n_2) < (n_2 - n_1) \rightarrow N_B^-, \quad (2)$$

where  $N_B^+$  and  $N_B^-$  are the biaxial positive and biaxial negative nematic phases, respectively. The inequality (optical anisotropy) given by Eq. (2), which is exhibited in Fig. 1, disappears at,  $T_{N_B^+} \cong 26.1$  °C, where  $T_{N_B^+}$  is the  $N_B^+ - N_B^-$  transition (shape anisotropy) temperature. In addition, the signal of optical birefringences has been connected to the shape anisotropy of micelles which takes place in nematic lyotropic phases [19–23]. So, in our case, micellar shape anisotropy with oblate (prolate) aggregates dispersed in water are characteristics which predominate in  $N_B^+$  ( $N_B^-$ ) phase. In this sense, a transition from a  $N_B^+$  to a  $N_B^-$  configuration is consistent with the occurrences of a change in the shape anisotropy (oblate  $\rightarrow$  prolate ellipsoids) of micellar configuration at this point mentioned [21,24]. In essence, this work shows that it is possible to follow the geometry transformation of the micelles through optical measurements and it also presents the first evidence of a  $N_B^+ - N_B^-$  transition (shape anisotropy) point. A Landau theory approach anticipating the experimental results that we have investigated here can be found in a recent paper of Mukherjee and Sen [25]. These authors studied the topologies in phase diagrams involving uniaxial and biaxial nematic phases and furnish a solid theoretical basis to the understanding of the our results. They determined a diversity of possible sequences of nematic phases, including some that are very similar to that described by us.

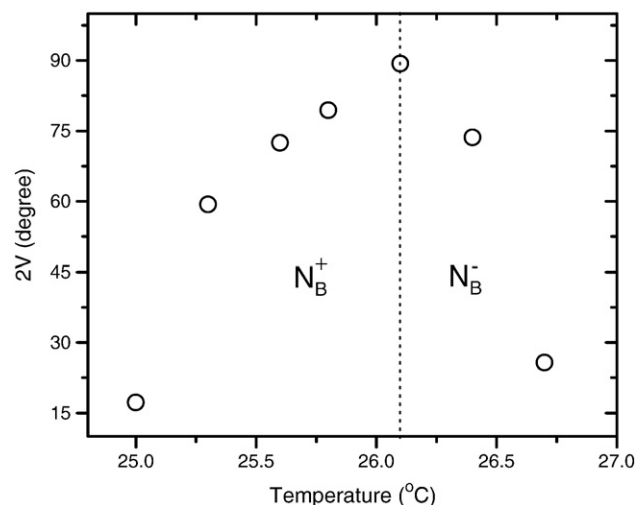


Fig. 2. Angle between optical axes ( $2V$ ) versus temperature.  $N_B^+$  and  $N_B^-$  are the biaxial positive and biaxial negative nematic phases.

To sum up, we have determined the angle ( $2V$ ), between two optic axes of biaxial nematic phase of a lyotropic mixture ( $KL/DeOH/D_2O$ ). The results reveal the evidence of the  $N_B^+$  and  $N_B^-$  biaxial nematic configurations as well as a  $N_B^+ - N_B^-$  transition (shape anisotropy) point where the angle ( $2V$ ) reaches the maximum value at the point where this transition occurs. The key to understand this transition point is related to the temperature dependence of the mentioned angle which cannot be evaluated from the optical birefringence data, but only from refractive index values or directly by means of the optic conoscopic experiment. Moreover, we cannot yet say that this  $N_B^+ - N_B^-$  transition also corresponds to a phase transition point of view of thermodynamics. As a final remark, we mention that new experimental investigations are required to clarify the nature of this point; in particular, density study [26] in the range of this biaxial medium would be of considerable interest for future work.

### Acknowledgments

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

### References

- [1] L.J. Yu, A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1000.
- [2] A. Saupe, P. Boonbrahm, L.J. Yu, J. Chim. Phys. 80 (1983) 7.
- [3] Y. Galerne, J.P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2109.
- [4] A.M. Figueiredo Neto, L. Liebert, Y. Galerne, J. Phys. Chem. 89 (1985) 3737.
- [5] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liebert, J. Chem. Phys. 87 (1987) 1851.
- [6] V. Bereiniov, V. Cabuil, R. Perzynski, Y. Raikher, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 7132.
- [7] P.A. Santoro, A.R. Sampaio, H.L.F. da Luz, A.J. Palangana, Phys. Lett. A 353 (2006) 512.
- [8] W.S. Braga, N.M. Kimura, D.D. Luders, A.R. Sampaio, P.A. Santoro, A.J. Palangana, Eur. Phys. J. E 24 (2007) 247.
- [9] E.F. Henriques, C.B. Passos, V.B. Henriques, L.Q. Amaral, Liq. Cryst. 35 (2008) 555.
- [10] D.A. Oliveira, D.D. Luders, G.P. Souza, N.M. Kimura, A.J. Palangana, Cryst. Res. Technol. 44 (2009) 1255.
- [11] E. Govers, G. Vertogen, Phys. Rev. A 30 (1984) 1998.
- [12] A.R. Sampaio, A.J. Palangana, R.C. Viscovini, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 408 (2004) 45.
- [13] R.D. Turchiello, E.A. Oliveira, Phys. Rev. E 54 (1996) 1618.
- [14] A.J. Palangana, M. Simões, O.R. dos Santos, F.S. Alves, Phys. Rev. E 67 (2003) 030701.
- [15] M.J. Freiser, Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 104.
- [16] E.E. Wahlstrom, Optical Crystallography, 4th Ed. London, 1969.
- [17] P.A. Santoro, J.R.D. Pereira, A.J. Palangana, Phys. Rev. E 65 (2002) 057602.
- [18] N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, A.J. Palangana, Liq. Cryst. 31 (2004) 347.
- [19] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, M.C. Holmes, J. Phys. Chem. 87 (1983) 3991.
- [20] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liebert, Phys. Rev. A 3 (1985) 4047.
- [21] P.O. Quist, B. Halle, I. Furo, J. Chem. Phys. 96 (1992) 3875.
- [22] N. Kazanci, A. Nesrullajev, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 1003.
- [23] T. Beica, R. Maldovan, M. Tintaru, I. Enache, S. Frunza, Cryst. Res. Technol. 39 (2004) 151.
- [24] A.A. de Melo Filho, A. Laverde Jr., F.Y. Fujiwara, Langmuir 19 (2003) 1127.
- [25] P.K. Mukerjee, K. Sen, J. Chem. Phys. 130 (2009) 141,101.
- [26] E. Hluchow, P.A. Santoro, L.R. Evangelista, A.J. Palangana, J. Mol. Liq. 133 (2007) 43.



## Short Communication

## Absorption coefficient and order parameter in a reentrant isotropic–calamitic nematic phase transition

D.A. Oliveira<sup>a,b</sup>, N. Hioka<sup>c</sup>, D.D. Luders<sup>a</sup>, N.M. Kimura<sup>a</sup>, M. Simões<sup>d</sup>, A.J. Palangana<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Física e, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790-87020-900 Maringá, Paraná, Brazil<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006 Campo Mourão, Paraná, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790-87020-900 Maringá, Paraná, Brazil<sup>d</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus, Universitário, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 18 May 2011

Received in revised form 30 August 2011

Accepted 31 October 2011

Available online 28 November 2011

## Keywords:

Reentrant isotropic

Calamitic nematic

Absorption coefficient

Order parameter

## ABSTRACT

The parallel ( $k_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $k_{\perp}$ ) absorption coefficients are determined along the entire range of a calamitic nematic phase ( $N_C$ ) and near the  $N_C$ –reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) and  $N_C$ –isotropic ( $I$ ) phase transitions. We have made these measurements in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$  in the spectral range from 400 to 700 nm using a spectrophotometer equipped with sheet polarizers. Through the dichroic ratio ( $R = k_{\parallel}/k_{\perp}$ ) the order parameter ( $S$ ) is obtained. The nature of these transitions is discussed as a consequence of experimental data.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

One interesting field of the research with lyotropic nematic liquid crystals is the study of the order parameter ( $S$ ), particularly, in the presence of a reentrant isotropic phase, as reported by Yu and Saupe in their classical phase diagram [1]. Later, this phase diagram was studied by several authors [2,3] and the calamitic nematic phase ( $N_C$ )–reentrant isotropic phase ( $I_{RE}$ ) and  $N_C$ –isotropic ( $I$ ) phase transitions were characterized [3]. These systems are formed by mixtures of amphiphilic molecules and deuterium oxide ( $D_2O$ ) under convenient temperature and concentration conditions. The basic units of these lyotropic systems are anisotropic micelles [1,4]. Using a spectrophotometer equipped with sheet polarizers we report on measurements of the optical transmittances [5–8] parallel and perpendicular to the optic axis of the uniaxial nematic sample near these phase transitions in the spectral range from 400 to 700 nm. The parallel ( $k_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $k_{\perp}$ ) absorption coefficients are obtained as a consequence of these data. Hence, it has been shown that the parameter ( $S$ ) can be found from experimental data, both the absorption coefficients and refractive indices for light parallel and perpendicular to the director ( $\vec{n}$ ) of the nematic phase [10–12]. The parameter  $S$  can also be determined from the dichroic ratio ( $R = k_{\parallel}/k_{\perp}$ ) data. The purpose of this work focuses exactly on this point.

It is important to mention that the lyotropic nematic liquid crystals present very low optical birefringence,  $10^2$  times smaller than thermotropic nematics. As the optical absorption coefficients are a function of the birefringence of these materials [13], we have obtained small values for the respective absorption coefficients. The temperature dependence of the order parameter  $S$ , along the entire range of the  $N_C$  phase, and including the neighborhoods of its phase transitions, will be determined here using anisotropic absorption measurements of a lyotropic mixture of potassium laurate (KL), decanol (DeOH) and  $D_2O$ . We would like to emphasize that, as far as we know, the order parameter ( $S$ ) of the lyotropic nematic liquid crystals has been basically determined from the refractive index via extrapolation method [3,14,15] and also through the optical birefringence [3,16–18]; therefore, the use of other techniques is welcomed. The NMR technique [19] has been used to determine the order parameter in lyotropic mixtures, but there are few published data. In this context, the temperature dependence of the order parameter  $S$ , in the range of  $I_{RE}$ – $N_C$ – $I$  phase transitions, will be reported and discussed in this work.

## 2. Fundamentals

The calamitic nematic phase ( $N_C$ ) investigated here appears in a phase diagram line [3] of lyotropic mixtures with the following concentrations in weight percent: potassium laurate (KL:27.30), decanol (DeOH:6.17) and  $D_2O$ :66.53. DeOH (>99% purity) and  $D_2O$  (>99% purity) are commercially available and were obtained from Aldrich. KL was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further purified by recrystallization with ethanol several times in the

\* Corresponding author.

E-mail address: palanga@dfi.uem.br (A.J. Palangana).



laboratory. The compounds for this synthesis came from Merck. The phase transitions were identified and characterized through optical microscopy, optical conoscopy, optical refractometry and digital image processing [3,20] as follows:  $I_{RE}-N_C$  (14.5 °C) and  $N_C-I$  (51.2 °C). The nematic sample was prepared in sealed planar glass cells and the laboratory frame axes are defined with the 1–2 plane parallel to the boundary surfaces and 3 is the axis normal to the biggest surface of the sample cell with 1(2) axis parallel to the length (width) of the cells. The  $N_C$  phase presents positive anisotropy of diamagnetic susceptibility ( $\chi_a$ ). Planar alignment of the  $N_C$  phase was performed by a magnetic field parallel to the 1 axis or director  $\vec{n}$ . The optical transmittance ( $T$ ) for a  $N_C$  nematic sample with its optical axis oriented at the angle  $\alpha$  regarding the parallel polarizers can be written as [8,9]

$$T = T_{\parallel} \cos^4 \alpha + T_{\perp} \sin^4 \alpha + \left( \frac{T_{\parallel} T_{\perp}}{2} \right)^{1/2} \cos \Delta \phi \sin^2 2\alpha, \quad (1)$$

where  $\Delta \phi = 2\pi \Delta n d / \lambda$ ,  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  is the optical birefringence,  $n_{\parallel}(n_{\perp})$  is the extraordinary (ordinary) refractive index defined for light waves traveling in the uniaxial medium with polarization parallel ( $\parallel$ ) or perpendicular ( $\perp$ ) to the optic axis of the liquid crystal sample [3],  $d$  (0.5 mm) is the thickness of the nematic sample,  $\lambda$  is the incident light wavelength,  $T_{\parallel}$  and  $T_{\perp}$  are the optical transmittances at  $\alpha = 0^\circ$  and  $90^\circ$ , respectively. The sketch of the experimental is shown in Fig. 1. The optical transmittances are measured in the spectral range from 400 to 700 nm through a spectrophotometer (Cary 50) equipped with sheet polarizers near the  $N_C-I$  ( $I_{RE}$ ) phase transition. The absorption coefficient  $k_{\parallel}(k_{\perp})$  for light polarized parallel (perpendicular) to the director of  $N_C$  nematic phase can be determined from optical transmittance data as being  $k_{\parallel} = -\lambda(\ln T_{\parallel})/(4\pi d)$  and  $k_{\perp} = -\lambda(\ln T_{\perp})/(4\pi d)$ , respectively [8]. We remember that the order parameter ( $S$ ) in the range of nematic phase can be found from the absorption coefficient data by means of the relationship [10,21,22]

$$S = \frac{R-1}{(R+2)(1-3/2\sin^2\beta)} \quad (2)$$

where  $R = k_{\parallel}/k_{\perp}$  is the dichroic ratio and  $\beta$  is the angle between the micellar axis and the transition dipole moment of the  $N_C$  nematic phase. Eq. (2), with  $\beta = \pi/2$ , will be utilized in the present investigation focused on the temperature dependence of the order parameter in domain of the  $N_C$  phase bordered by two isotropic phases.

### 3. Results and discussion

Fig. 2 shows the parallel ( $k_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $k_{\perp}$ ) absorption coefficients versus wavelength ( $\lambda$ ) in the spectral range from 400 to 700 nm for the  $N_C$  phase in a temperature fixed at  $T = 25,0^\circ\text{C}$ . The absorption spectra show a broad peak around  $\lambda = 550$  nm. Note that the absorption coefficients are as small as expected for the lyotropic nematic liquid crystals. These absorption coefficients are related to the optical birefringence of liquid crystals [13]. The

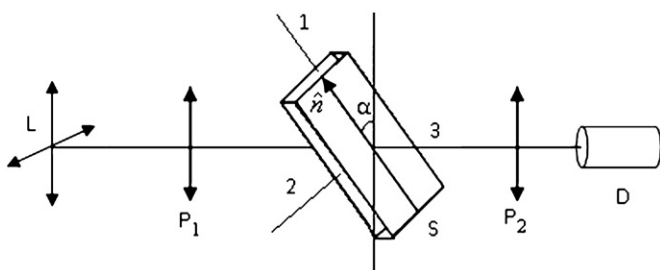


Fig. 1. Sketch of the experimental setup [9]. Incident light ( $L$ ), polarizers ( $P_1$  and  $P_2$ ), sample ( $S$ ), detector ( $D$ ), angle ( $\alpha$ ) and director ( $\vec{n}$ ).

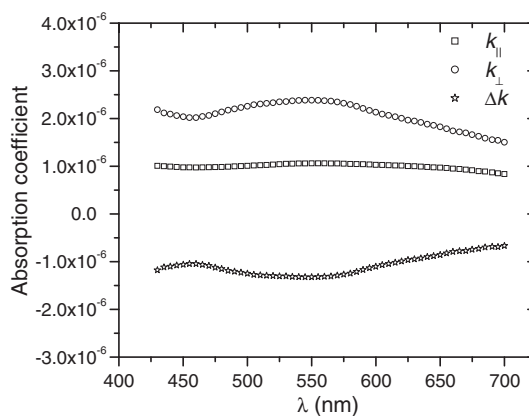


Fig. 2. Parallel ( $k_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $k_{\perp}$ ) absorption coefficients and absorption anisotropy ( $\Delta k$ ) versus wavelength ( $\lambda$ ) at  $T = 25^\circ\text{C}$ .

$N_C$  phase presents very low optical birefringence ( $\Delta n \sim 10^{-3}$ ) and the smaller values of these absorption coefficients obtained here may well be justified. The optical birefringence  $\Delta n$  is negative in  $N_C$  phase where the optical axis is parallel to planar orientational configuration of the director  $\vec{n}$ . The negative sign of  $\Delta n$  is related to the fact that the hydrocarbon chains of the amphiphile molecules, which constitute the micellar configuration of  $N_C$  phase, are placed perpendicular to  $\vec{n}$  [23]. The absorption anisotropy ( $\Delta k = k_{\parallel} - k_{\perp}$ ) is also negative as shown in Fig. 2. This experimental result is in agreement with the liquid crystal literature [8]. Temperature dependence of the parallel ( $k_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $k_{\perp}$ ) absorption coefficients determined from optical transmittance data measured at  $\lambda = 550$  nm, in the range of the  $N_C$  phase, is presented in Fig. 3. The absorption coefficient  $k_{\parallel}(k_{\perp})$ , near the  $N_C-I_{RE}$  phase transition, decreases (increases) as the temperature decreases. On the other hand, near the  $N_C-I$  phase transition, as the temperature increases  $k_{\perp}(k_{\parallel})$  decreases (increases). In the range of the experimental spectrum studied here we have  $k_{\parallel} < k_{\perp}$ . This means that we can consider the transition dipole moment as perpendicular ( $\beta = \pi/2$ ) to the micellar long axis of the  $N_C$  nematic phase.

Let us consider Eq. (2) and take the experimental values of  $k_{\parallel}$  and  $k_{\perp}$  coefficients into account; and as a consequence the dichroic ratio  $R = k_{\parallel}/k_{\perp}$ , we obtain the temperature dependence of the order parameter ( $S$ ) in the range of the  $N_C$  phase and near the  $N_C-I_{RE}(I)$  phase transition as it shows in Fig. 4. As one sees in this figure in the domain of the  $N_C$  phase  $S$  increases and becomes maximum ( $S_{\max} \approx 0.46$ ) around  $25^\circ\text{C}$  and subsequently decreases as the temperature increases. This result is consistent with the existence of a nematic phase bordered by two

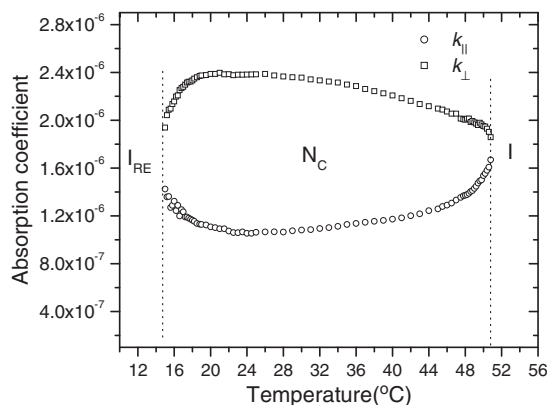


Fig. 3. Absorption coefficients ( $k_{\parallel}$  and  $k_{\perp}$ ) versus temperature.  $I_{RE}$ ,  $N_C$  and  $I$  are the re-entrant isotropic, calamitic nematic and isotropic phases, respectively.

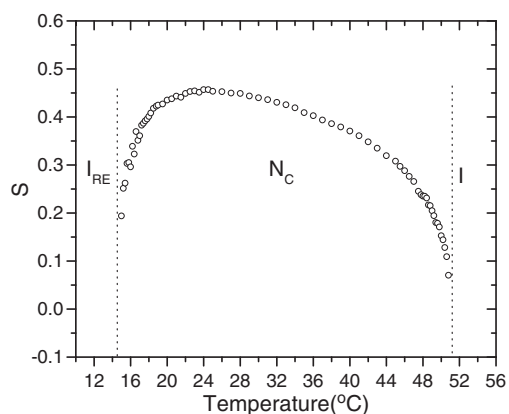


Fig. 4. Order parameter ( $S$ ) versus temperature.

isotropic phases observed in lyotropic mixtures. The parameter  $S_{max}$  corresponds to the maximum amount of micellar orientation order that can be found in this nematic medium. Also note that  $S$  decreases smoothly towards the jumps at the  $N_C$ – $I_{RE}$  and  $N_C$ – $I$  phase transitions. It is important to observe and compare the intensity of the slope of this curve at both of its extrema, when it approaches each of the isotropic phases bordering the  $N_C$  phase. It is easy to see that the intensity of these slopes are not the same; the slope of the curve at its left side, when the  $I_{RE}$  phase is approached, is clearly higher than the intensity of the slope of the curve at its right side, when the  $I$  phase is approached. A previous study, in a similar lyotropic mixture, has found that these two phase transitions do not belong to the same universal class [24], having different order parameter critical exponents, this is the reason why these slopes are different.

To sum up, we have carried out the absorption coefficient and order parameter studies via spectrophotometry technique in the domain of  $I_{RE}$ – $N_C$ – $I$  phase transitions of a lyotropic mixture (KL/DeOH/D<sub>2</sub>O). The results reveal that the absorption coefficients play a key role associated to the micellar order characteristic of the lyotropic nematic medium. In addition, we would like to emphasize that the values of order parameter obtained, in this study, are lower to those determined in nematic thermotropics [12]. It is noteworthy that the micelles do not have a rigid structure and change the micellar shape configuration has been reported [17,25]. To the best of our knowledge, the experiment presents the first investigation of absorption coefficient and order parameter in this phase sequence. The experimental technique utilized here is indeed a very useful tool for quantitatively investigating

the mentioned parameters. As a final remark, we mention that these results may stimulate further investigations focused on other liquid crystal materials or complex fluids, especially with the addition of dyes.

## Acknowledgments

We are thankful to the Brazilian agencies CAPES, Fundação Araucária (PR) and CNPq (MCT) for the financial support. Many thanks are due to T.A. Pedreira (Brazil) for the careful reading of the manuscript.

## References

- [1] L.J. Yu, A. Saupe, *Physical Review Letters* 45 (1980) 1000.
- [2] A.M. Figueiredo Neto, L. Liebert, Y. Galerne, *Journal of Physical Chemistry* 89 (1985) 3737.
- [3] W.S. Braga, N.M. Kimura, D.D. Luders, A.R. Sampaio, P.A. Santoro, A.J. Palangana, *The European Physical Journal. E, Soft matter* 24 (2007) 247.
- [4] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert, M.C. Holmes, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 3991.
- [5] S.T. Wu, E. Ramos, U. Finkenzeller, *Journal of Applied Physics* 68 (1990) 78.
- [6] J.L. West, G.R. Magyar, J.R. Kelly, S. Kobayashi, Y. Limura, *Applied Physics Letters* 67 (1995) 155.
- [7] V.R. Horowitz, L.A. Janowitz, A.L. Modic, P.A. Heiney, P.J. Collings, *Physical Review E* 72 (2005) 041710.
- [8] Yu.A. Nastishin, H. Liu, T. Schneider, V. Nazarenko, R. Vasyuta, S.V. Shiyonovskii, O.D. Lavrentovich, *Physical Review E* 72 (2005) 041711.
- [9] H. Liu. Ph.D. Doctoral dissertation, Chemical Physics, Kent, OH, 2006 (unpublished).
- [10] J. Michl, E.W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH Publishers, New York, 1986.
- [11] B. Bahadur, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998 2A.
- [12] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [13] S.T. Wu, *Physical Review A* 33 (1986) 1270.
- [14] I. Haller, *Progress in Solid State Chemistry* 10 (1975) 103.
- [15] T. Beica, R. Moldovan, M. Tintaru, I. Enache, S. Frunza, *Crystal Research and Technology* 39 (2004) 151.
- [16] Y. Galerne, J.P. Marcerou, *Physical Review Letters* 51 (1983) 2109.
- [17] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, *Physical Review A* 31 (1985) 4047.
- [18] M. Simões, D.S. Simeão, A. de Campos, A.J. Palangana, *Philosophical Magazine* 87 (2007) 5237.
- [19] A.A. de Melo Filho, N.A. Amadeu, F.Y. Fujiwara, *Liquid Crystals* 34 (2007) 683.
- [20] A.R. Sampaio, A.J. Palangana, R.C. Viscovini, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 408 (2004) 45.
- [21] D.A. Dunmur, H. Toriyama, in: D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, Ch. VII.3.
- [22] O.P. Boiko, R. Vasyuta, O.M. Semenyshyn, Yu.A. Nastishin, V. Nazarenko, *Ukrainian Journal of Physical Optics* 9 (2008) 236.
- [23] N. Kazanci, A. Nesrullajev, *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1003.
- [24] M. Simões, A. de Campos, P.A. Santoro, A.J. Palangana, *Physics Letters A* 333 (2004) 120.
- [25] A.M. Figueiredo Neto, S.R.A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*, Oxford, New York, 2005.

## Calculation of the nematic entropy using digital images

F. M. C. Freire,<sup>1</sup> N. M. Kimura,<sup>1</sup> D. D. Luders,<sup>1</sup> A. J. Palangana,<sup>1</sup> and M. Simões<sup>2,\*</sup>

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

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, PR, Brazil*

(Received 2 September 2013; revised manuscript received 12 November 2013; published 17 December 2013)

In this work we will use digital images to compute the entropy dependence on temperature of a nematic lyotropic sample. The set of images comprehend the entire temperature range between a reentrant nematic isotropic phase transition, at a low temperature, and a usual nematic isotropic phase transition at a higher temperature. We will show that, inside the nematic phase, the image entropy profile agrees accurately with the entropy given by the Maier-Saupe model. As far as we know, this is the first time that the entropy of a lyotropic nematic phase is evaluated by this method, which introduces a way to measure their macroscopic variables. Namely, being that the entropy is a thermodynamical potential, this result implies that digital images can be used to compute mean values of nematic random variables.

DOI: [10.1103/PhysRevE.88.064502](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.064502)

PACS number(s): 61.30.-v, 42.65.Jx, 64.70.D-

Nowadays, digital image files have completely prevailed over the old plate photographic storage processes. A reason for this digital revolution is that today an image is stored as a succession of digits representing an ordered sequence of pixels, which are decomposed in three spectral colors, usually red, green, and blue (RGB). Each of these colors has its intensity quantified by numbers, normally  $2^8 = 256$  binary digits [1]. While, in liquid crystals (LCs) physics, images created with LCs devices are at the center of instrumental applications [2,3], the use of these numerical files as a source of quantitative scientific knowledge is relatively recent. As far as we know, just in 1998 a proposal to study LCs phase transitions using image processing was made [4-9], and in 2006 a LCs textures study using digital images was proposed [10,11]. Since then, this kind of LCs approach has been increasingly used to measure LCs parameters and, surely, it comes to stay [12-22].

In this paper we will show that even fundamental thermodynamic LCs properties can be measured throughout image processing. We will present a method that uses it to evaluate the temperature dependence of the orientational entropy of a lyotropic LC sample. To do that, we will use two facts: first, a digital image can have its entropy directly measured [1]. Second, as the homogeneity of the nematic ordering can be recognized by its light transmission properties, the produced image must be a function of the director degree of alignment and, consequently, the entropy of both systems must be correlated. Namely, to interpret the image entropy in terms of the nematic concepts, it will be compared with the entropy given by the Maier-Saupe model [23], and we will find that they are proportional. And, to further examine the similarities between them, we will study a particular nematic phenomenon for which the entropy dependence on temperature is very characteristic; the entropy behavior of a lyotropic mixture of laurate of potassium at the phase space region where it presents two nematic isotropic phase-transitions: the usual one at a high temperature and a reentrant one at a low temperature [7,24,25]. The reason for this choice is clear, when only the nematic orientational properties are considered we would

observe that, in the neighborhoods of NI reentrant region, the entropy would increase as the temperature is reduced. This apparently nonphysical phenomenon is so characteristic of a reentrant phase that it would be very interesting to observe how the entropy of images describe it. As we will see, the agreement between the entropy of images and the Maier-Saupe result persists even at the region of the reentrant phase transition: the image entropy corresponds entirely to the Maier-Saupe entropy.

To compute the image entropy of our photos we will use the approach presented in Ref. [1], which we now synthesize. We will take a digital image as ordered distribution pixels: a discrete set of colors locations, and respective intensities, completely covering a planar sheet. Each pixel is composed of three colors and along our calculations we will consider  $\Omega_c(i)$  as the normalized distribution of intensities of a given color in the set of all pixels of a given image,  $i$ , runs over all the 256 values of the intensities of the corresponding color,  $c$  (R for red, G for Green, B for blue). When this is done, throughout the expression

$$\Sigma_c = - \sum_{i=0}^{255} \Omega_c(i) \ln[\Omega_c(i)], \quad (1)$$

we can compute the entropy  $\Sigma_c$  of the color  $c$  in the respective image [1]. The digital image has been taken by a CCD camera connected to a polarized light microscope (see Fig. 1). They were directly stored in a file driven by a computer and present a resolution of  $1280 \times 1024$  pixels; the MatLab program was utilized to analyze them according to the above equation. Our samples were placed in a hot stage (MK200) device with temperature stability of up to 0.01 K, where the minimum temperature of the hot stage was controlled by a Heto circulating temperature bath also stable at 0.01 K. The optical measurements were performed only when the temperature of the sample was stabilized to better than 0.01 K. A heating rate of  $8 \text{ mKs}^{-1}$  was used during the acquisition of the experimental image frames.

In Fig. 2 we see the profile that we have found for  $\Sigma_R$  (R, red color) as a function of temperature, for a lyotropic mixture (concentration in weight percent) of potassium laurate (KL: 27.06), decanol (DeOH: 6.17), and deuterium oxide

\*simoes@uel.br

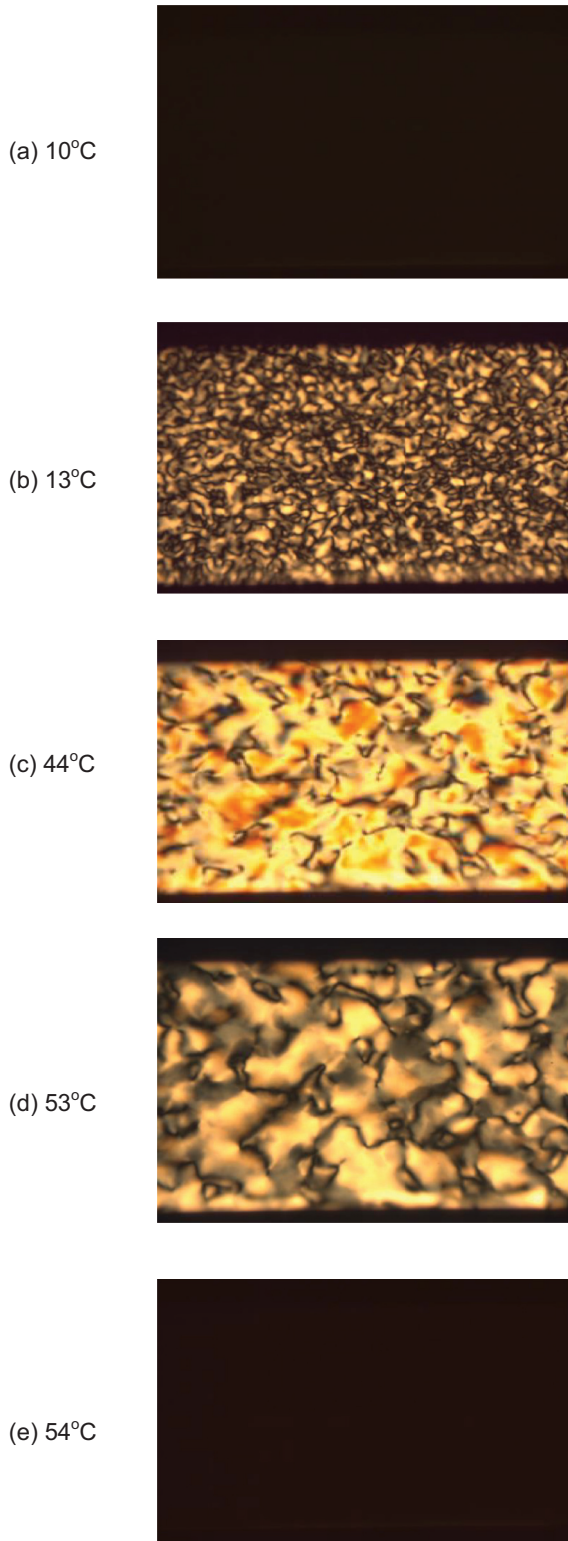


FIG. 1. (Color online) Lyotropic nematic textures: (a)  $I_{RE}$ , (b)  $N_C$  near the  $I_{RE}$ , (c)  $N_C$ , (d)  $N_C$  near the  $I$ , and (e)  $I$ .  $I_{RE}$ ,  $N_C$ , and  $I$  are the reentrant isotropic, calamitic nematic, and isotropic phases, respectively.

( $D_2O$ : 66.77) [24,25] at a nematic calamitic ( $N_C$ ) phase. Each point of the figure gives the entropy  $\Sigma_R$  of a different photo and, for each photo, the calculations given by Eq. (1) have been

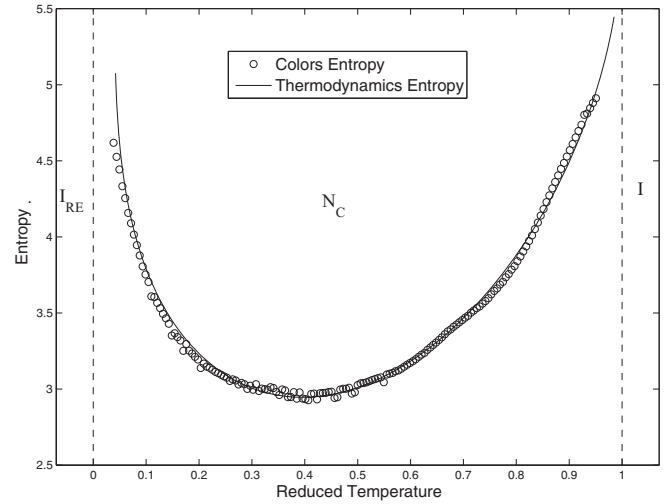


FIG. 2. Entropy versus temperature of a lyotropic sample, as described in the text. The dotted lines correspond to the image entropy, each point corresponding to a different photo for which the statistical approach described at Eq. (1) has been applied. The continuous line corresponds to the entropy of a nematic sample as predicted by the Maier-Saupe model. The excellent adjustment of these two curves, including the neighborhoods of the nematic reentrant phase transition, reveals that the image entropy corresponds to the nematic entropy obtained throughout the Maier-Saupe approach.

performed. The resulting picture has the form of the letter u, where the picks at each of its borders point to the  $N_C$ -reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) and the usual  $N_C$ -isotropic ( $I$ ) phase transitions, respectively, and, at the same time, also distinguishing two regions. The first corresponds to the entropy behavior at low temperatures, where the entropy decreases with increasing temperature. The other, at higher temperatures, presents the reverse behavior; the entropy increases with temperature. The

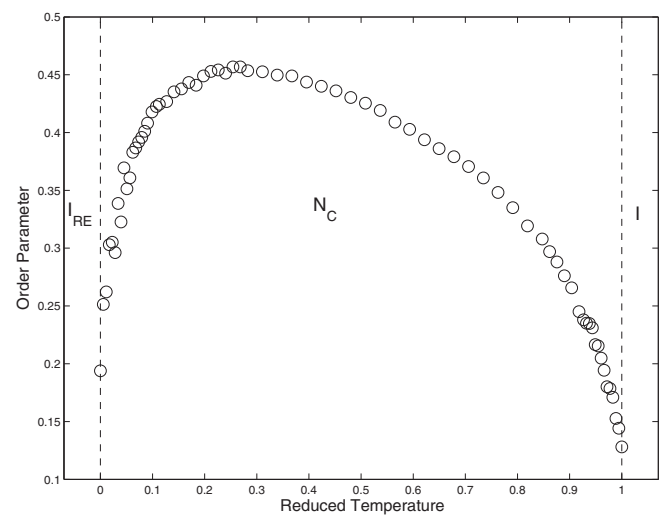


FIG. 3. Order parameter profile of a nematic sample, as described in the text, presenting a reentrant nematic isotropic phase transition at low temperatures and the usual nematic isotropic phase transition at high temperatures. This profile of  $S$  has been used to compute the Maier-Saupe entropy described in the legend of Fig. 2.

apparently nonphysical behavior at low temperatures can be understood if we remember that the images that we see in a lyotropic LC sample result from micellar alignment and, in a lyotropic material, we must also consider micellar changes with temperature. As long as the physics of this behavior has no direct consequences in the image, the image entropy is only part of the total entropy. The exact temperature values of these transitions are:  $I_{RE} - N_C$  (10.15°C) and  $N_C - I$  (53.80°C) [25], respectively. A heating rate of  $\sim 8 \text{ mKs}^{-1}$  was used during the image acquisition. The nematic samples, not aligned, were sealed in planar glass cells with width of 0.5 mm along the light path and placed in a hot stage with an accuracy of 0.01 K. The image frames of nematic textures were obtained by the CCD camera, with a resolution of  $1280 \times 1024$  pixels, connected to a polarized light microscope [4,6]. In our nematic textures the red color was predominant.

In order to give an interpretation to image entropy, we will assume that, when we consider the entire nematic sample, the homogeneity of the light transmitted throughout the sample is proportional to the average distribution of the director alignment. So, we follow Maier-Saupe [26] and assume that the probability of finding a nematic micellar axis deviating by an angle  $\theta$  from the director orientation is given by [23],

$$P(\theta)d\theta = \frac{d[\text{Cos}(\theta)]e^{k[\text{cos}^2(\theta)-\frac{1}{3}]}}{Z}, \quad (2)$$

where  $k = 3SV/2K_B T$ ,  $S$  is the scalar order parameter,  $V$  is the aligning potential between the nematic molecules/micelles,  $K_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  the temperature, and  $Z = 2 \int_0^\pi d[\text{Cos}(\theta)] \exp[k(\text{cos}^2(\theta) - \frac{1}{3})]$  is the angular partition function. Having the probability of a given angular distribution  $P(\theta)$ , the corresponding entropy can be calculated with the use of the expression

$$\Sigma = -K_B \int_0^\pi d[\text{Cos}(\theta)] P(\theta) \ln[P(\theta)], \quad (3)$$

which will be named Maier-Saupe entropy. A straightforward calculation shows that the exact solution for  $\Sigma$  is given by

$$\Sigma = \frac{1}{4} \left\{ 1 + 2k - \frac{2e^{k\sqrt{k}}}{\sqrt{\pi} \text{erf} i(\sqrt{k})} - 2 \ln \left[ \frac{e^{k\sqrt{k}}}{\sqrt{\pi} \text{erf} i(\sqrt{k})} \right] \right\}, \quad (4)$$

where  $\text{erf} i(x)$  is the imaginary error function, with argument  $x$ .

As consequence of our homogeneity hypotheses, we assume that Eqs. (1) and (4) are proportional. To compare these equations we must know the temperature  $T$  dependence of the parameters appearing at  $k = 3SV/2K_B T$ . The dependence of  $S$  on  $T$  has been measured previously [27], and we will use that result here, exhibited in Fig. 3. We see that the order parameter has a maximum around  $T \approx 0.3$  and it diminishes for low and high temperatures, where we found, respectively, the reentrant and the usual NI phase transitions.  $k$  also depends on  $T$  throughout interacting potential  $V$  (remember, we are studying a lyotropic system). Using the experimental data for  $S$  given above, and assuming that the dependence of  $V$  on  $T$  is small, i.e.,  $V \approx V_0(1 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots)$ , where  $a_1, a_2 \dots$  are small, we have found for  $\Sigma$  the profile represented by the thin continuous line of Fig. 2.

The main result of this paper arises from the fine agreement between the two curves shown in Fig. 2, they concord not only at the region of the normal NI phase transition, but also at the region of the reentrant NI phase transition. The apparent unexpected behavior of reentrant isotropic phase, materialized in Fig. 3 throughout the order parameter increasing as the temperature increases, is also revealed in Fig. 2 by the entropy decreases with the increasing temperature. Of course, the description of these results by the Maier-Saupe approach does not constitute a surprise, the real novelty is that these results are also perfectly matched by the direct measurement of the digital image entropy.

The fact that digital image entropy of nematic LCs describes the Maier-Saupe entropy is the novelty introduced by this paper. An immediate consequence is that with this method we can compute experimental values of nematic statistical parameters. For example, with the derivative of the data displayed in Fig. 2, we can straightforwardly obtain the specific heat of the nematic orientational order. As a generalization, if we measure the image entropy as a function of a given external parameter, from the corresponding derivative we would obtain the associated random variable.

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq, INCT of Complex Fluids, and Fundação Araucária (PR) for the financial support of this work.

[1] R. C. Gonzalez, R. E. Woods, and S. L. Eddins, *Digital Image Processing Using MATLAB*, 2nd ed. (Gatesmark Publishing, USA, 2009).  
 [2] P. Yeh and C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays* (Wiley, New York, 2009).  
 [3] R. H. Chen, *Liquid Crystal Displays: Fundamental Physics and Technology* (Wiley, New York, 2009).  
 [4] B. Montrucchio, A. Sparavigna, and A. Strigazzi, *Liq. Cryst.* **24**, 841 (1998).  
 [5] B. Montrucchio, A. Sparavigna, S. Torgova, and A. Strigazzi, *Liq. Cryst.* **25**, 613 (1998).  
 [6] A. R. Sampaio, A. J. Palangana, and R. C. Viscovini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **408**, 45 (2004).

[7] A. R. Sampaio, N. M. Kimura, R. C. Viscovini, P. R. G. Fernandes, and A. J. Palangana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **422**, 57 (2004).  
 [8] A. Sparavigna, A. Mello, and B. Montrucchio, *Phase Trans.* **80**, 191 (2007).  
 [9] J. Eccher, A. R. Sampaio, R. C. Viscovini, G. Conte, E. Westphal, H. Gallardo, and I. H. Bechtold, *J. Mol. Liq.* **153**, 162 (2010).  
 [10] A. Sanna, B. Montrucchio, and A. Sparavigna, *Pattern Rec. Lett.* **20**, 183 (1999).  
 [11] A. Sparavigna, A. Mello, and B. Montrucchio, *Phase Trans.* **79**, 293 (2006).  
 [12] S. Sreehari Sastry, K. Mallika, B. Gowri, Sankara Rao, Ha Sie Tiong, and S. Lakshminarayana, *Liq. Cryst.* **39**, 415 (2012).

- [13] S. Sreehari Sastry, K. Mallika, B. Gowri, Sankara Rao, Ha Sie Tiong, and S. Lakshminarayana, *Liq. Cryst.* **39**, 695 (2012).
- [14] S. Sreehari Sastry, K. Mallika, B. Gowri, Sankara Rao, Sie Tiong Ha, and S. Lakshminarayana, *Phase Trans.* **85**, 735 (2012).
- [15] S. Sreehari Sastry, S. T. Ha, B. Gowri, Sankara Rao, K. Mallika, and T. Vindhya Kumari, *Liq. Cryst.* **39**, 1414 (2012).
- [16] S. Sreehari Sastry, Sandeep Kumar, T. Vindhya Kumari, K. Mallika, B. Gowri Sankara Rao, and Ha Sie Tiong, *Liq. Cryst.* **39**, 1527 (2012).
- [17] S. Sreehari Sastry, B. Gowri, Sankara Rao, K. B. Mahalakshmi, K. Mallika, C. Nageswara Rao, and Ha Sie Tiong, *ISRN Cond. Mat. Phys.* **2012**, 423650 (2012).
- [18] S. Sreehari Sastry, T. Vindhya Kumari, C. Nageswara Rao, K. Mallika, S. Lakshminarayana, and Ha Sie Tiong, *Adv. Cond. Mat. Phys.* **2012**, 527065 (2012).
- [19] S. Sreehari Sastry, C. Nageswara Rao, K. Mallika, S. Lakshminarayan, and Ha Sie Tiong, *World J. Cond. Mat. Phys.* **3**, 54 (2013).
- [20] Sreehari Sastry Sreeramakavacham, B. Gowri, Sankara Rao, K. Mallika, T. Vindhya Kumari, S. Lakshminarayana, and Sie Tiong Ha, *Liq. Cryst.* **40**, 384 (2013).
- [21] C. Nageswara Rao, S. Sreehari Sastry, K. Mallika, Ha Sie Tiong, and K. B. Mahalakshmi, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* **2**, 4531 (2013).
- [22] S. Sreehari Sastry, S. Salma Begum, K. Mallika, K. B. Mahalakshmi, and Ha Sie Tiong, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* **2**, 4641 (2013).
- [23] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [24] L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- [25] 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).
- [26] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **13**, 564 (1958); **14**, 882 (1959); **15**, 287 (1960).
- [27] D. A. Oliveira, N. Hioka, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana, *J. Mol. Liq.* **166**, 81 (2012).



## Short Communication

Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol– $D_2O$  mixtureW.S. Braga<sup>a,b</sup>, O.R. Santos<sup>a,b</sup>, D.D. Luders<sup>a</sup>, A.R. Sampaio<sup>a</sup>, N.M. Kimura<sup>a</sup>, M. Simões<sup>c</sup>, A.J. Palangana<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brazil<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006, Campo Mourão, Paraná, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990, Londrina, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 1 April 2013

Accepted 3 May 2013

Available online 28 June 2013

## Keywords:

Conoscopic image

Discotic nematic

Biaxial positive nematic

Biaxial negative nematic

Calamitic nematic

## ABSTRACT

The discotic nematic ( $N_D$ )–biaxial nematic ( $N_B$ )–calamitic nematic ( $N_C$ ) phase transitions are studied in a potassium laurate–decanol– $D_2O$  mixture by optical conoscopy. The  $N_D^+$  ( $N_C^-$ ) phase is uniaxial positive (negative) as expected. Nevertheless, inside the biaxial range, beyond the known biaxial positive ( $N_B^+$ ) nematic phase we have also found a biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phase optically characterized through conoscopic images. A transition point from a  $N_B^+$  to a  $N_B^-$  configuration is determined and discussed in this work.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The occurrence of a biaxial nematic phase ( $N_B$ ) between the discotic ( $N_D$ ) and calamitic ( $N_C$ ) nematic phases was reported by Yu and Saupe a long time ago [1] in a phase diagram from the potassium laurate, 1-decanol and  $D_2O$  mixtures. The nematic phases are bordered by two isotropic phases: a reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) at low temperatures and the expected isotropic phase ( $I$ ) at high temperatures. The basic units of these lyotropic materials are anisotropic micelles [2]. In addition, the  $N_D$  and  $N_C$  uniaxial nematic phases have been shown to be oblate and prolate micellar aggregates dispersed in a solvent (usually  $D_2O$ ), respectively [2]. This is one of the most important phase diagrams of lyotropic nematics, which has attracted the interest of several researchers [3–16]. Their focus has been mainly on the possibility of reentrant isotropic and biaxial nematic occurring. The biaxial nematic phase appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. Consequently, we can suppose that the temperature development of the biaxial phase would exhibit a temperature dependent geometrical structure transiting from a discotic predominant shape to a calamitic predominant shape. In this article, this micellar geometrical transformation is studied through optical conoscopy.

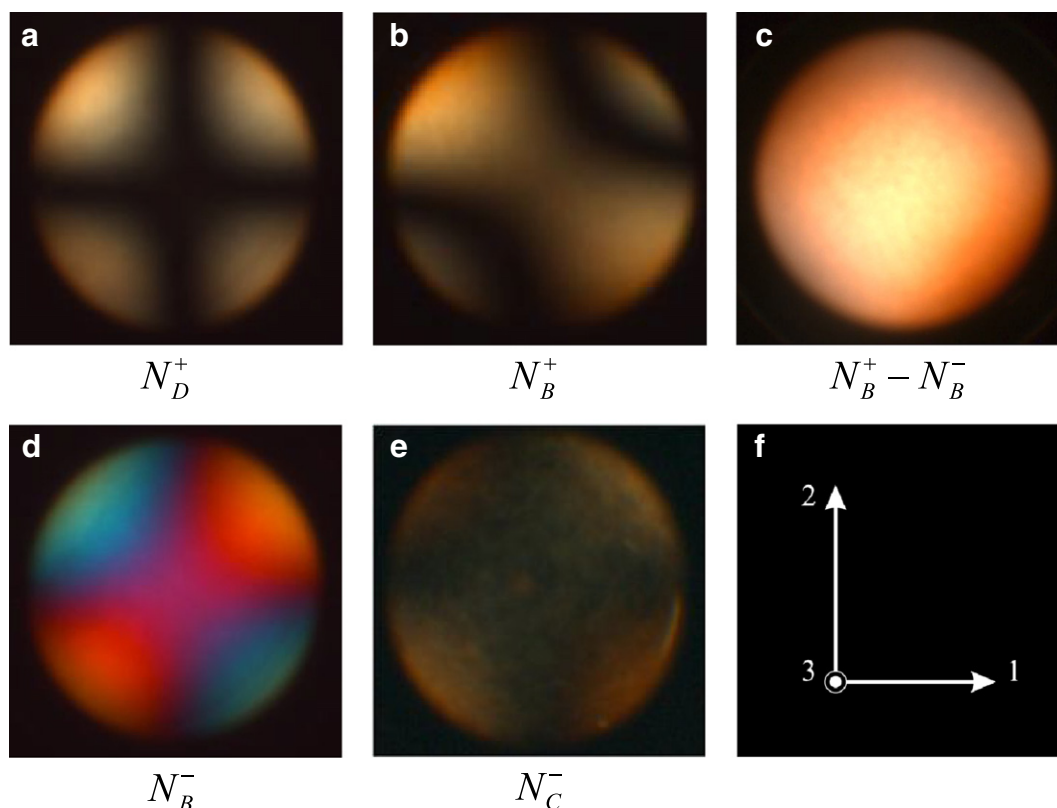
The optical conoscopy [17,18] has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial nematic and biaxial smectic liquid crystal phases [19] and later between the  $N_D - N_B$  phase transition by Yu and Saupe [1]. Recently it has been applied in the study of molecular reorientation and optic axis of a nematic phase caused by thermal

expansion [20]. The interference figure (conoscopic image) produced by this optical technique in a homeotropic configuration of the  $N_D$  phase (Fig. 1(a)) is known as the Maltese cross and the arms of the cross are the isogyres. In this case, when the  $N_D$  sample is rotated between crossed polarizers, the interference pattern does not change, which is an optical characteristic of this uniaxial  $N_D$  phase [1,21]. The conoscopic image observed for a uniaxial sample in a planar configuration as the  $N_C$  phase between crossed polarizers occupies almost the entire field of view in the focal plane of the objective and consists of a very broad, fuzzy isogyre cross. In this way, when the  $N_C$  sample is rotated by a small angle, the isogyre splits and quickly leaves the optical microscopic field of view [17,18].

On the other hand, for the biaxial medium, the isogyres open when the sample is rotated from the  $0^\circ$  position. This experimental observation has been used to identify the biaxial liquid crystal phases [1,19,21,22]. The optical sign of uniaxial and biaxial phases can be determined through this technique by inserting a gypsum plate into the optical path of the polarized light microscope [17,18]. In this work, the conoscopic images of uniaxial and biaxial nematic phases are presented and discussed near the  $N_D - N_B - N_C$  phase transitions. The  $N_D^+$  ( $N_C^-$ ) phase is uniaxial positive (negative) as expected. However, the optical conoscopy results show that the  $N_B$  phase can be not only optically positive ( $N_B^+$ ) as reported in the literature [1]. The occurrence of a biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phase, evidenced recently [15], is optically characterized here for the first time by conoscopic image in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ . In addition, their respective transition points are determined by means of image processing [7,23]. In this context, our experimental results are discussed.

\* Corresponding author. Tel.: +55 44 3263 4623.

E-mail address: [palanga@dfi.uem.br](mailto:palanga@dfi.uem.br) (A.J. Palangana).



**Fig. 1.** Conoscopic images of  $N_D^+$  (discotic),  $N_B^+$  (biaxial positive),  $N_B^-$  (biaxial negative) and  $N_C^-$  (calamitic) nematic phases (a) 18.30 °C, (b) 19.10 °C, (c) 19.45 °C, (d) 20.31 °C, (e) 21.43 °C and (f) Laboratory frame axis adopted [3,9].

## 2. Fundamentals

The  $N_D$  and  $N_C$  uniaxial nematic phases and the  $N_B$  biaxial nematic phase investigated in this work are provided in a phase diagram line [1] for a lyotropic mixture (concentration in weight percent) of potassium laurate ( $KL$  : 25.28), decanol ( $DeOH$  : 6.24) and deuterium oxide ( $D_2O$  : 68.48). The  $KL$  was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further purified by recrystallization with ethanol several times in the laboratory,  $DeOH$  and  $D_2O$  are commercially available and were obtained from Aldrich. These uniaxial and biaxial lyotropic nematic phases are characterized by means of optical microscopy, optical refractometry, digital image processing and optical conoscopy techniques. The phase sequence, as a function of the temperature, is determined as following:  $N_D - N_B$  (18.60 °C) and  $N_B - N_C$  (20.76 °C). The nematic sample was prepared in sealed glass cells. The 1–2 plane of the sample is defined with a 1(2) axis parallel to the length (width) of the cells and 3 is the axis normal to the largest surface of the sample holder. The orientation of the laboratory frame axes adopted here (Fig. 1(f)) is the same as that defined in the references [3,9].

We remember that the  $N_D$  ( $N_C$ ) phase presents positive (negative) optical birefringence and negative (positive) anisotropy of diamagnetic susceptibility [1,4]. Homeotropic alignment of the  $N_D$  phase is produced by a magnetic field ( $\sim 1T$ ) parallel to the 1-axis combined with rotations of the sample nematic around the 3-axis. In the  $N_C$  phase the planar alignment is obtained via a magnetic field ( $\sim 1T$ ) parallel to the 1-axis. The orientational configuration of the  $N_B$  phase is characterized by three orthogonal axes of symmetry,  $\vec{e}_1$ ,  $\vec{e}_2$  and  $\vec{e}_3$ , fixed in the micelle. These axes are not independent but coincide with the axes of the coordinate system and are related by  $\vec{e}_3 = \vec{e}_1 \times \vec{e}_2$  [24,25]. In this context, two optical birefringences ( $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$  and  $\Delta n_{21} = n_2 - n_1$ ) and  $n_1$ ,  $n_2$  and  $n_3$  (refractive indices) are linear

optical parameters characteristic of the biaxial nematic phase [3,9]. The orientation of the  $N_B$  phase is more complex. It is aligned by a magnetic field (same magnitude) parallel to the 1-axis [9], which is the direction of principal diamagnetic susceptibility ( $\chi_1$ ) where, according to Yu and Saupe,  $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$  [1]. The alignment of the  $N_B$  phase along the 3-axis, is induced by the boundary surface conditions of the glass cells.

The polarized light optical microscopy connected to the CCD camera is used to observe the aligned nematic textures and also to determine their phase transition points [4,7,11]. The biaxial nematic range between the uniaxial nematic phases is characterized by refractive index and optical birefringence measurements [3,9]. Their respective nematic transition points are also identified through image processing. Only a brief summary of the image processing technique is presented here. A more complete study of this technique is found in the references [7,23]. So, let us consider the function  $b(x,y)$ , which represents the 32 bit true pixel color tone that ranges from 0 to 255 in red, green or blue colors (RGB image). The mean intensity of the color tones is given by,  $M_0 = 1/l_x l_y \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x,y) dx dy$ , where  $l_x$  and  $l_y$  are the rectangular dimensions of the image frame. In this way, the 2-rank statistical moments of the image frame is written by,  $M_2 = 1/l_x l_y \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x,y) - M_0]^2 dx dy$ . The root square  $(M_2)^{1/2}$  is known as the mean square deviation ( $\sigma$ ). The parameter  $\sigma$  is determined (Delphi program) as a function of the temperature, for each RGB component of the nematic textures, in the range of uniaxial and biaxial nematic phases. In this texture study we chose the red color (the most sensitive one) which best identifies the phase transition point via parameter  $\sigma$ , in agreement with other experimental techniques [7,21,23,26,27]. The optical conoscopy is obtained inserting an Amici-Bertrand lens positioned in the optical system of the polarized light microscope. The interference figure of light waves produced by the oriented sample, in this optical configuration, is observed in the



focal plane near the top of the objective. As mentioned before, this figure is known as the Maltese cross. Its center is called the melatope, corresponding to the optical axis [17,18]. This interference pattern does not change when the  $N_D$  sample is rotated between crossed polarizers, which is an optical characteristic of this uniaxial material. The conoscopic image observed for the  $N_C$  phase (planar alignment) between crossed polarizers occupies almost the entire field of view in the focal plane of the objective and consists of a very broad, fuzzy isogyre cross. In this case, when the  $N_C$  sample is rotated by a small angle, the isogyre splits and quickly leaves the optical microscopic field of view [17,18]. Note that the optical axis is parallel to the homeotropic (planar) orientation of the director ( $\vec{n}$ ) of the uniaxial  $N_D$  ( $N_C$ ) phase. On the other hand, for the biaxial nematic sample, the isogyres open when the sample is rotated. This opening reaches a maximum value when the stage is rotated from the  $0^\circ$  position to the  $45^\circ$  position [1,19,22]. It is important to mention that the optical conoscopy is still widely used to discriminate between uniaxial and biaxial nematic phases and also to determine their corresponding optical signals [1,13,17–19,21,22].

### 3. Results and discussion

The biaxial nematic range between the  $N_D$  and  $N_C$  uniaxial nematic phases is investigated via an optical conoscopy experiment. Fig. 1 shows the conoscopic images obtained upon heating the discotic nematic near the  $N_D - N_B - N_C$  phase transitions. The conoscopic images, for the  $N_D$  and  $N_B$  phases, were determined when the nematic sample is rotated (anticlockwise) from the  $0^\circ$  position to the  $45^\circ$  position and then fixed at  $45^\circ$ . The Maltese cross characteristic of the  $N_D$  phase is shown in Fig. 1(a). The isogyres open near the  $N_D - N_B$  phase transition and becomes maximum in the biaxial nematic range and with the melatopes positioned along the NE and SW quadrants as depicted in Fig. 1(b). In this optical configuration, the optic plane (oriented NE–SW) is parallel with the slow vibration direction of the gypsum plate inserted into the optical path. The observed color near the melatopes between the two isogyres turns yellow and the area inside of the isogyres turns blue. This biaxial nematic ( $N_B^+$ ) is then optically positive in accordance with the literature [1,21]. From this point, the isogyres disappear as the temperature increases (see Fig. 1(c)) and spontaneously appear with the melatopes along the NO and SO quadrants as shown in Fig. 1(d). The blue color observed in the area inside the isogyres, in this optical configuration [17,18], is consistent with the occurrence of a biaxial negative nematic ( $N_B^-$ ) phase identified here for the first time. The  $N_C^-$  uniaxial phase is optically negative where the conoscopic images consists of a very broad, fuzzy isogyre cross as exhibited in Fig. 1(e). The  $N_B^+$  and  $N_B^-$  phases are confirmed by conoscopic images. We remember that these biaxial nematic phases have been predicted, by analogy with the biaxial crystal [17,18]; from refractive index data [9] the inequality of the optical anisotropy ( $n_3 - n_2 > (n_2 - n_1)$ ) corresponds to a  $N_B^+$  phase and ( $n_3 - n_2 < (n_2 - n_1)$ ) corresponds to a nematic  $N_B^-$  phase [15].

The  $N_D^+ - N_B^+ - N_B^- - N_C^-$  transition points are also determined by the image processing [7,23]. Fig. 2 shows the mean square deviation ( $\sigma$ ), obtained from nematic textures, versus temperature near these phase transitions for the heating cycle. Note that the  $N_D^+ - N_B^+$  and  $N_B^- - N_C^-$  phase transition points correspond to the minimum values of  $\sigma$  in agreement with optical measurements [7,9]. In the biaxial nematic range,  $\sigma$  increases and becomes maximum around  $19.4^\circ\text{C}$  and then decreases as the temperature increases toward the  $N_B^- - N_C^-$  phase transition. Moreover, the change in the position of the isogyres (NE and SW quadrants to NO and SO quadrants) from a  $N_B^+$  to a  $N_B^-$  configuration occurs at the point where the corresponding  $\sigma$  reaches maximum value. Furthermore, at this special point of the biaxial nematic medium, the optical birefringences ( $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$  and  $\Delta n_{21} = n_2 - n_1$ ) are equal and, therefore, the refractive indices are related by  $n_2 = (n_1 + n_3)/2$  [3,9].

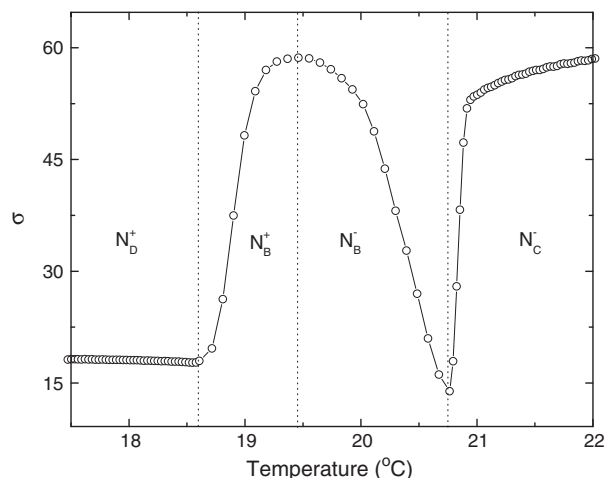


Fig. 2. Mean square deviation ( $\sigma$ ) versus temperature.

The key to understanding this transition point can be related to the change in the shape anisotropy of micelles, typical of these lyotropic materials [2,28–30]. We remember that the  $N_D^+$  and  $N_C^-$  phases have been shown to be oblate and prolate micellar aggregates dispersed in  $D_2O$  [2]. So we can say that the micellar shape anisotropy with oblate (prolate) aggregates are characteristics which predominate in the  $N_B^+$  ( $N_B^-$ ) phase [15]. In this sense, the  $N_B^+ - N_B^-$  transition point should correspond to a change in the shape anisotropy (discotic  $\rightarrow$  calamitic) of micellar configuration and not a phase transition point of view of thermodynamics. So, as a consequence of this conoscopic optical study, we can assert that the biaxial nematic phase observed between ( $N_D^+$  and  $N_C^-$ ) can be not only optically positive as reported in the literature a long time ago [1]. In addition, we would like to highlight that the  $N_B^-$  phase observed here is part of the nature of this lyotropic mixture's micellar configuration. In this context, our results clearly indicate the occurrence of these biaxial configurations from a  $N_D^+$  (homeotropic optical axis) to a  $N_C^-$  (planar optical axis) phase.

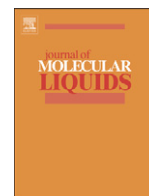
In summary, we have carried out an optical conoscopy study of uniaxial and biaxial nematic phases in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ . The  $N_B^+$  and  $N_B^-$  phases, optically characterized through conoscopic images, appear as intermediate biaxial configurations between the  $N_D^+$  and  $N_C^-$  phases. The  $N_D^+ - N_B^+$  and  $N_B^- - N_C^-$  phase transitions as well as a  $N_B^+ - N_B^-$  transition (shape anisotropy) point are confirmed by our data. The optical conoscopy utilized here is indeed a very useful tool to discriminate between uniaxial and biaxial nematic phases. The image processing is a sensitive technique and was used to detect, in particular, the  $N_B^+ - N_B^-$  transition (shape anisotropy) point. To the best of our knowledge, this is the first time that this  $N_B^-$  phase is optically characterized. The mechanism of micellar configuration which leads to the uniaxial and biaxial nematic transitions has been based on the thermal variation of the micellar shape anisotropy. This is a fundamental question of lyotropic materials which is not yet completely clarified. As a final remark, we mention that the experimental result presented and discussed in this work concerning the  $N_D^+ - N_B^+ - N_B^- - N_C^-$  transitions is a complementary study of the Saue diagram [1] since it does not provide the  $N_B^-$  phase.

### Acknowledgments

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq (INCT of Complex Fluids), and Fundação Araucária (PR) for the financial support of this work. We are also thankful to T.A. Pedreira (Brazil) for the careful proofreading of the manuscript.

**References**

- [1] L.J. Yu, A. Saupe, *Physical Review Letters* 45 (1980) 1000.
- [2] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, M.C. Holmes, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 3991.
- [3] Y. Galerne, J.P. Marcerou, *Physical Review Letters* 2109 (1983).
- [4] A. Saupe, P. Boonbrahm, L.J. Yu, *Journal de Chimie Physique* 80 (1983) 7.
- [5] A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, Y. Galerne, *Journal of Physical Chemistry* 89 (1985) 3737.
- [6] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, *Journal of Chemical Physics* 87 (1987) 1851.
- [7] A.R. Sampaio, A.J. Palangana, R.C. Viscovini, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 408 (2004) 45.
- [8] N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, A.J. Palangana, *Liquid Crystals* 31 (2004) 347.
- [9] P.A. Santoro, A.R. Sampaio, H.L.F. da Luz, A.J. Palangana, *Physics Letters A* 353 (2006) 512.
- [10] W.S. Braga, N.M. Kimura, D.D. Luders, A.R. Sampaio, P.A. Santoro, A.J. Palangana, *European Physics Journal E* 24 (2007) 247.
- [11] D.A. Oliveira, D.D. Luders, G.P. Souza, N.M. Kimura, A.J. Palangana, *Crystal Research and Technology* 44 (2009) 1255.
- [12] P.K. Mukerjee, K. Sen, *Journal of Chemical Physics* 130 (2009) 141101.
- [13] C. Tschierske, D. Photinos, *Journal of Materials Chemistry* 4263 (2010).
- [14] L.Q. Amaral, *Liquid Crystals* 37 (2010) 627.
- [15] G.P. Souza, D.A. Oliveira, D.D. Luders, N.M. Kimura, M. Simões, A.J. Palangana, *Journal of Molecular Liquids* 156 (2010) 184.
- [16] E.F. Henriques, S.R. Salinas, *European Physics Journal E* 35 (2012) 1.
- [17] E.E. Wahlstrom, *Optical Crystallography*, 4th ed., 1969. (London).
- [18] R.E. Stoiber, S.A. Morse, *Crystal Identification With the Polarizing Microscope*, Chapman & Hall, New York, 1994.
- [19] T.R. Taylor, J.L. Ferguson, S.L. Arora, *Physical Review Letters* 24 (1970) 359.
- [20] Y-Ki Kim, B. Senyuk, O.D. Lavrentovich, *Nature Communications* 3 (2012) 1133.
- [21] W.S. Braga, O.R. Santos, A.R. Sampaio, N.M. Kimura, M. Simões, A.J. Palangana, *Journal of Molecular Liquids* 170 (2012) 72.
- [22] G.R. Luckhurst, *Thin Solid Films* 393 (2001) 40.
- [23] B. Montrucchio, A. Sparavigna, A. Strigazzi, *Liquid Crystals* 24 (1998) 841.
- [24] E. Govers, G. Vertogen, *Physical Review A* 30 (1984) 1998.
- [25] A.J. Palangana, M. Simões, O.R. dos Santos, F.S. Alves, *Physical Review E* 67 (2003) 030701.
- [26] A. Sparavigna, A. Mello, B. Montrucchio, *Phase Transitions* 80 (2007) 191.
- [27] J. Eccher, A.R. Sampaio, R.C. Viscovini, G. Conte, E. Westphal, H. Gallardo, I.H. Bechtold, *Journal of Molecular Liquids* 153 (2010) 162.
- [28] P.O. Quist, B. Halle, I. Furo, *Journal of Chemical Physics* 96 (3875) (1992).
- [29] T. Beica, R. Maldovan, M. Tintaru, I. Enache, S. Frunza, *Crystal Research and Technology* 39 (2004) 151.
- [30] N. Kazanci, A. Nesrullajev, *Materials Research Bulletin* 1003 (2003).



## Short Communication

## Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic lyotropic phases

O.R. Santos<sup>a,b</sup>, W.S. Braga<sup>a,b</sup>, D.D. Luders<sup>a</sup>, N.M. Kimura<sup>a</sup>, M. Simões<sup>c</sup>, A.J. Palangana<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006 Campo Mourão, Paraná, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 24 February 2014

Received in revised form 9 April 2014

Accepted 5 May 2014

Available online 14 May 2014

## Keywords:

Uniaxial nematic

Positive biaxial nematic

Negative biaxial nematic

Induced biaxial nematic

## ABSTRACT

The calamitic nematic ( $N_C$ )–biaxial nematic ( $N_B$ )–discotic nematic ( $N_D$ ) phase transitions are studied in a potassium laurate–decanol–potassium sulfate and water mixture by optical conoscopy. The  $N_C^-$  ( $N_D^+$ ) phase is uniaxially negative (positive) as expected. A biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phase is optically characterized and confirmed through conoscopy image, inside the biaxial range, beyond the known biaxial positive ( $N_B^+$ ) nematic phase. Conoscopic image of a biaxial nematic induced by material flow from  $N_D^+$  phase is investigated and discussed in this work.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The biaxial nematic phase ( $N_B$ ) between the discotic ( $N_D$ ) and calamitic ( $N_C$ ) nematic phases can be found in a phase diagram line from the potassium laurate (KL), decanol (DeOH) and  $D_2O$  mixtures reported by Yu and Saupe a long time ago [1]. The basic units of these lyotropic materials are anisotropic micelles [2]. In addition, it has been shown that micellar shape anisotropy with oblate (prolate) aggregates dispersed in water is characteristics which predominate in the  $N_D$  ( $N_C$ ) phase [2]. Furthermore, it is important to mention that the nature of the micellar shape configuration of the biaxial nematic range is still an open question in the literature [3]. This sequence of nematic phases has recently been studied through optical conoscopy [4]. The  $N_D^+$  ( $N_C^-$ ) phase is uniaxial positive (negative) as expected. However, the optical conoscopy results have shown that the  $N_B$  phase can be other than optically positive ( $N_B^+$ ) as reported in the literature [1,5]. The occurrence of a biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phase, between the  $N_B^+$  and  $N_C^-$  phases, was optically characterized by conoscopy image in this lyotropic mixture [4]. On the other hand, the  $N_C^-N_B^-N_D$  phase sequence was provided in the phase diagram obtained from the KL, DeOH, potassium sulfate ( $K_2SO_4$ ) and water mixture [6]. Note that the  $N_B$  phase is now bordered by the  $N_C$  (at low temperatures) and  $N_D$  (at high temperatures) uniaxial nematic phases. This important sequence of uniaxial and biaxial nematic phases is investigated here through optical conoscopy.

The optical conoscopy [7,8] has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial and biaxial liquid crystal phases [1,4,5,9,10]. The conoscopic image produced by this optical technique in a homeotropic configuration of the  $N_D$  phase is known as the Maltese cross and the arms of the cross are the isogyres. In this case, when the  $N_D$  sample is rotated between crossed polarizers, the conoscopic image pattern does not change, which is an optical characteristic of this uniaxial  $N_D$  phase [1,5]. The conoscopic image observed for a uniaxial sample in a planar configuration, such as the  $N_C$  phase between crossed polarizers, occupies almost the entire field of vision in the focal plane of the objective and consists of a very broad, fuzzy isogyres cross. In this way, when the  $N_C$  sample is rotated by a small angle, the isogyre splits and quickly leaves the optical microscopic field of vision [4,7,8].

The isogyres open when the biaxial sample in thermal equilibrium is rotated from the  $0^\circ$  position. This experimental observation has been used to identify the biaxial liquid crystal phases [1,9,5,10]. The opening of isogyres in uniaxial nematic subjected to thermal gradient with a given heating rate has also been observed [11,12]. The conoscopic image, apparently biaxial, returns to a uniaxial configuration when the sample acquires thermal equilibrium [11,12]. Similar investigation which focused on  $N_D$  phase is also performed. The conoscopic images of uniaxial and biaxial nematic phases near the  $N_C^-N_B^-N_D$  phase transitions are presented and discussed. The optical sign of uniaxial and biaxial phases is also investigated through this technique by placing a gypsum plate into the optical path of the polarized light microscope [7,8]. The  $N_C^-$  ( $N_D^+$ ) and  $N_B^+$  phases are uniaxial negative (positive) and biaxial positive as expected, respectively. In addition, the optical conoscopy results confirm the occurrence of a biaxial negative ( $N_B^-$ )

\* Corresponding author.

E-mail address: [palanga@dfi.uem.br](mailto:palanga@dfi.uem.br) (A.J. Palangana).

nematic phase between the  $N_B^+$  and  $N_C^-$  phases according to the predictions of the literature [4,13]. Furthermore, their respective transition points are determined by means of image processing [14,15]. In this context, the reliability of the experimental results obtained via optical conoscopy is discussed.

## 2. Fundamentals

The  $N_C$  and  $N_D$  uniaxial nematic phases and the  $N_B$  biaxial nematic phase investigated in this work are obtained in a phase diagram line [6] of a lyotropic mixture (concentration in weight percent) of potassium laurate (KL:31.32), decanol (DeOH:6.74), potassium sulfate ( $K_2SO_4$ :3.59) and water ( $H_2O$ :58.35). The KL was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further purified by being recrystallized with ethanol several times in the laboratory, DeOH and  $K_2SO_4$  are commercially available and were obtained from Aldrich. These uniaxial and biaxial lyotropic nematic phases are characterized by means of optical microscopy, digital image processing and optical conoscopy techniques. The phase sequence, as a function of the temperature, is determined as following:  $N_C-N_B$  (24.95 °C) and  $N_B-N_D$  (30.47 °C). The nematic sample was prepared in sealed glass cells. The 1–2 planes of the sample are defined with 1(2) axis parallel to the length (width) of the cells and 3 is the axis normal to the largest surface of the sample holder [4].

The uniaxial and biaxial nematic phases are oriented via external magnetic field interaction. Planar alignment of the  $N_C$  phase is obtained by a magnetic field ( $\sim 1$  T) parallel to the 1-axis. In the  $N_D$  phase, the homeotropic alignment is performed through a magnetic field ( $\sim 1$  T) parallel to the 1-axis combined with rotations of the sample nematic around of the 3-axis. The orientational configuration of the  $N_B$  phase is characterized by three orthogonal axes of symmetry,  $\bar{e}_1$ ,  $\bar{e}_2$  and  $\bar{e}_3$ , fixed in the micelle. These axes are not independent but coincide with the axes of the coordinate system and are related by  $\bar{e}_3 = \bar{e}_1 \times \bar{e}_2$  [16]. The orientation of the  $N_B$  phase is more complex. It is aligned by a magnetic field (same magnitude) parallel to the 1-axis [4], which is the direction of principal diamagnetic susceptibility ( $\chi_1$ ), where, according to Yu and Saupe,  $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$  [1]. The alignment of the  $N_B$  phase along the 3-axis is induced by boundary surface conditions of the glass cells [17]. In this way, it is important to mention that the digital image processing technique has been used as a powerful tool to identify phase transition points, especially in LC systems.

The polarized light optical microscopy connected to the CCD camera is used to observe the nematic textures and also to determine their respective transition points through the image processing [14,15,18,19]. In this way, the image frame of nematic textures is defined by the function  $b(x,y)$ , which represents the 32 bits true pixel color tone that ranges from 0 to 255 in red, green or blue colors (RGB image). The mean intensity of the color tones is given by  $M_0 = 1/l_x l_y \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x,y) dx dy$ , where  $l_x$  and  $l_y$  are the rectangular dimensions of the image frame. In this way, the 2-rank statistical moments of the image frame are written by  $M_2 = 1/l_x l_y \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x,y) - M_0]^2 dx dy$ . The root square  $(M_2)^{1/2}$  is known as the mean square deviation ( $\sigma$ ) [14,20]. The parameter  $\sigma$  is determined (Delphi program) as a function of the temperature, for each RGB component of the nematic textures, in the range of uniaxial and biaxial nematic phases. We chose here, the red color (the most sensitive one), which best identifies the phase transition point via parameter  $\sigma$ , in agreement with other experimental techniques [4,5,14,15,21].

The optical conoscopy is obtained inserting an Amici-Bertrand lens positioned in the optical system of the polarized light microscope. The interference figure of light waves produced by the oriented  $N_D$  sample, in this optical configuration, is observed in the focal plane near the objective top. This conoscopy image is known as the Maltese cross. Its center is called the melatope, corresponding to the optical axis [7,8]. This interference pattern does not change when the  $N_D$  sample is rotated

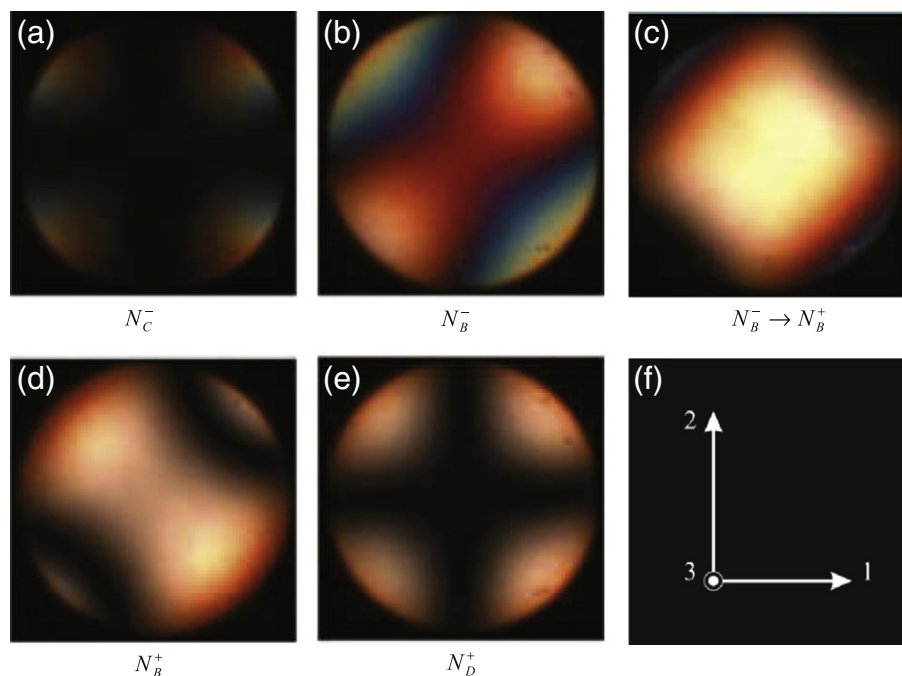
between crossed polarizers, which is an optical characteristic of this uniaxial material [1,4,5]. The conoscopic image observed for the  $N_C$  phase (planar alignment) between crossed polarizers occupies almost the entire field of vision in the focal plane of the objective and consists of a very broad, fuzzy isogyres cross. In this case, when the  $N_C$  sample is rotated by a small angle, the isogyre splits and quickly leaves the optical microscopic field of vision [4,7,8]. We remember that the optical axis is parallel to the homeotropic (planar) orientation of the director ( $\bar{n}$ ) of the uniaxial  $N_D$  ( $N_C$ ) phase. As mentioned before, the isogyres open when the biaxial nematic sample in thermal equilibrium is rotated from the 0° position. This opening reaches a maximum value when the stage is rotated from the 45° position [1,4,5,9,10]. We would like to emphasize that the opening of isogyres in a  $N_D$  sample subjected to thermal gradient will also be discussed.

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the conoscopic images obtained upon cooling the discotic nematic near the  $N_C-N_B-N_D$  phase transitions. The conoscopic images, for the  $N_D$  and  $N_B$  phases, were determined when the nematic sample is rotated (anticlockwise) from the 0° position to the 45° position and then fixed at 45°. The Maltese cross, characteristic of  $N_D^+$  phase, is shown in Fig. 1(a). The isogyres open near the  $N_D-N_B$  phase transition and becomes maximum in the biaxial nematic range and with the melatopes positioned along the NE and SW quadrants as depicted in Fig. 1(b). In this optical configuration, the optic plane (oriented NE-SW) is parallel with the slow vibration direction of the gypsum plate placed in the optical path. The observed color near the melatopes between the two isogyres turns yellow and the area inside of the isogyres turns blue [7,8]. This biaxial nematic ( $N_B^+$ ) is then optically positive in accordance with the literature [1,4,5]. From this point, the isogyres disappears as the temperature decreases (see Fig. 1(c)) and spontaneously appears with the melatopes along the NO and SO quadrants as shown in Fig. 1(d). The blue color observed in the area inside the isogyres, in this optical configuration [7,8], is consistent with the occurrence of a biaxial negative nematic ( $N_B^-$ ) phase. We would like to stress that the stability of the conoscopic images of  $N_B^+$  and  $N_B^-$  phases in a fixed temperature in the biaxial range was checked for 12 h without change [11,12]. This fact is in accordance with the biaxiality proven for this lyotropic material [1,4,6]. The conoscopic image of the  $N_C^-$  uniaxial phase (optically negative as expected) consists of a very broad, fuzzy isogyres cross as exhibited in Fig. 1(e). The  $N_C^- - N_B^- - H_B^+ - H_D^+$  transitions are then optically characterized via optical conoscopy.

The occurrence of  $N_B^-$  phase has been recently reported in a similar lyotropic mixture [4] of classical  $N_D-N_B-N_C$  phase transitions [1]. On the other hand, in this work, our sample has a non-classical phase sequence ( $N_C^- - N_B^- - H_B^+ - H_D^+$ ) and the transition points are determined by the image processing [4,14,15]. Fig. 2 shows the mean square deviation ( $\sigma$ ), obtained from nematic textures, versus temperature near these phase transitions for the cooling cycle. Note that the  $N_D^+ - N_B^+$  and  $N_B^- - N_C^-$  phase transition points correspond to the minimum values of  $\sigma$  in agreement with optical measurements [15,22]. In the biaxial nematic range,  $\sigma$  increases and becomes maximum around 28.68 °C and then decreases as the temperature decreases toward the  $N_B^- - N_C^-$  phase transition. Moreover, the change in position of isogyres (NE and SW quadrants to NO and SO quadrants) from a  $N_B^+$  to a  $N_B^-$  configuration occurs at the point where the corresponding  $\sigma$  reaches maximum value. This is a fundamental result and reflects the strength of the micellar dynamic configuration at this transition point, contemplating a change in the shape anisotropy of micellar aggregates in the domain of the biaxial nematic phase.

We remember that the  $N_D^+$  and  $N_C^-$  phases have been shown to be oblate and prolate micellar aggregates dispersed in water [2]. So we can say that the micellar shape anisotropy with oblate (prolate) aggregates is characteristics which predominate in the  $N_B^+$  ( $N_B^-$ ) phase. In this



**Fig. 1.** Conoscopic images of  $N_C^-$  (calamitic),  $N_B^-$  (biaxial negative),  $N_B^+$  (biaxial positive) and  $N_D^+$  (discotic) nematic phases. (a) 23.50 °C, (b) 27.10 °C, (c) 28.70 °C, (d) 29.40 °C, (e) 31.50 °C and (f) laboratory frame axis adopted [22].

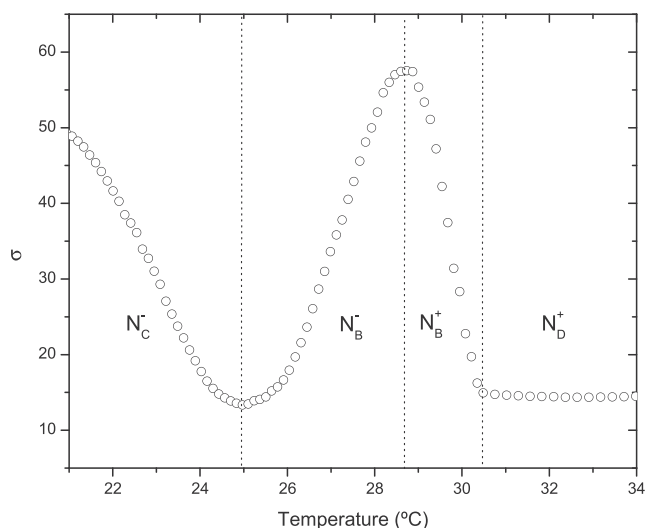
sense, the  $N_B^+ - N_B^-$  transition point should correspond to a change in the shape anisotropy (discotic  $\rightarrow$  calamitic) of micellar configuration. In this way, we cannot yet affirm that the  $N_B^+ - N_B^-$  transition also corresponds to a phase transition point of view of thermodynamics. Mukherjee and Sen [23] have found through the Landau theory approach a diversity of possible uniaxial and biaxial nematic phase transitions providing a solid theoretical basis for the understanding of our results, including some that are very similar to those determined by us. Theoretical results of the tricritical point for the isotropic to biaxial nematic phase transition in the presence of an external magnetic field are also reported by Mukherjee and Rahman [24].

Recently, the opening isogyres in a uniaxial nematic thermotropic subjected to thermal gradient have been observed [11,12] while the temperature is changed (in either cooling or heating cycles) with a given rate. This conoscopic image (apparently biaxial) occurs when there is a flow-induced reorientation of the molecules caused by the

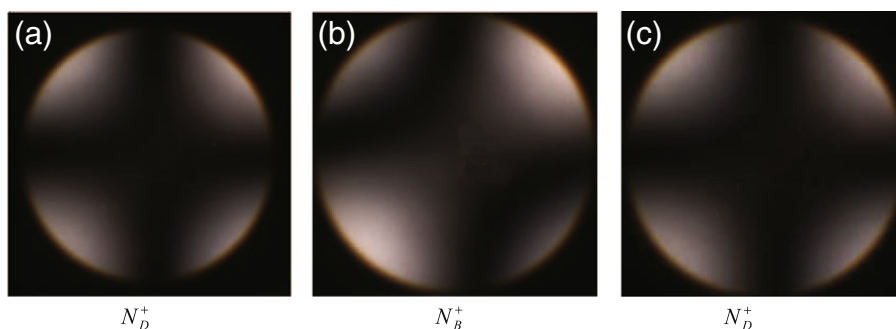
fluctuation of the thermal expansion coefficient of nematic sample. In this context, the conoscopic image with characteristic biaxial returns to a uniaxial nematic (Maltese cross) configuration when the thermal gradient and material flow disappear [11,12]. In this way, a similar experiment carried out in a  $N_D$  phase subjected to thermal gradient and flow-induced reorientation of the micelles is shown in Fig. 3. Note that the splitting of conoscopic isogyres in the transient state changes to the Maltese cross characteristic of  $N_D^+$  phase when the final state of thermal equilibrium is reached. This conoscopic image, apparently biaxial, observed here during the transient state ( $N_D$  phase), is similar to that reported for uniaxial nematic thermotropic shown in Fig. 10 of reference [12]. This is also an important result and shows the reliability of optical microscopy as a suitable tool to discriminate between uniaxial and biaxial nematic phases in thermal equilibrium condition.

To sum up, we have carried out an optical microscopy study in the  $N_C - N_B - N_D$  phase transitions of quaternary lyotropic mixture (KL/DeOH/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O). The  $N_C^-$  ( $N_D^+$ ) is uniaxial negative (positive) as expected. The  $N_B^-$  and  $N_B^+$  phases, optically characterized through conoscopic images, appear as intermediate biaxial configurations between the  $N_C^-$  and  $N_D^+$  uniaxial phases. The  $N_C^- - N_B^-$  and  $N_B^+ - N_D^+$  phase transition points were determined by image processing. The  $N_B^- - N_B^+$  transition point in the biaxial range, where the isogyres change position, was also determined by the optical technique, in accordance with the conoscopic biaxial nematic textures [4]. In addition, we would like to emphasize that the biaxial nematic domain is bordered by two uniaxial nematic phases, having macroscopic optical order parameters ( $\Delta n$ ) of opposite signs,  $\Delta n < 0$  in  $N_C^-$  phase (prolate micellar aggregated) and  $\Delta n > 0$  in  $N_D^+$  phase (oblate micellar aggregated) [2,25–28].

The occurrence of  $N_B^-$  phase is confirmed by our experimental data [4] as well as its stability condition. Furthermore, we would like to emphasize that the micelles do not have a rigid structure and change the micellar shape configuration has been reported [29]. In this way, the  $N_B^- - N_B^+$  transition point reflects the change in the shape micellar configuration where the micelle loses its predominant calamitic (prolate) shape to acquire a predominant discotic (oblate) shape [13,4]. A biaxial nematic phase (induced) was also investigated, via conoscopic image, from the  $N_D^+$  phase subjected to thermal gradient with a given



**Fig. 2.** Mean square deviation ( $\sigma$ ) versus temperature.



**Fig. 3.** Conoscopic images of discotic nematic phase: (a) Initial equilibrium state (Maltese cross), (b) splitting of conoscopic isogyres (transient state) caused by material flow (cooling rate  $\sim 10$  °C/min) [30] and (c) final equilibrium state (Maltese cross) [12].

heating rate and flow-induced reorientation of the micelles. Nevertheless, this apparently biaxial conoscopic image restores the usual uniaxial image (Maltese cross) when the sample returns to thermal equilibrium. The optical conoscopy utilized here is still a useful tool to discriminate between uniaxial and biaxial phases, particularly when the nematic samples are kept in thermal equilibrium. As a final remark, we mention that the study of the  $N_C^-$  phase subjected to thermal gradient with a given (heating or cooling) rate would be of considerable interest for future work.

#### Acknowledgments

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq (INCT of Complex Fluids), and Fundação Araucária (PR) for the financial support of this work. We are also thankful to T. A. Pedreira (Brazil) for the careful proofreading of the manuscript.

#### References

- [1] L.J. Yu, A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1000.
- [2] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, M.C. Holmes, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3991.
- [3] L.Q. Amaral, *Liq. Cryst.* 37 (2010) 627.
- [4] W.S. Braga, O.R. Santos, D.D. Luders, A.R. Sampaio, N.M. Kimura, M. Simões, A.J. Palangana, *J. Mol. Liq.* 187 (2013) 20.
- [5] W.S. Braga, O.R. Santos, A.R. Sampaio, N.M. Kimura, M. Simões, A.J. Palangana, *J. Mol. Liq.* 170 (2012) 72.
- [6] E. Akpınar, D. Reis, A.M. Figueiredo Neto, *Liq. Cryst.* 39 (2012) 881.
- [7] E.E. Wahlstrom, *Optical Crystallography*, 4th ed., 1969. (London).
- [8] R.E. Stoiber, S.A. Morse, *Crystal Identification with the Polarizing Microscope*, Chapman & Hall, New York, 1994.
- [9] T.R. Taylor, J.L. Ferguson, S.L. Arora, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 359.
- [10] G.R. Luckhurst, *Thin Solid Films* 393 (2001) 40.
- [11] Y.K. Kim, B. Senyuk, O.D. Lavrentovich, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1133.
- [12] Y.K. Kim, M. Majumdar, B.I. Senyuk, L. Tortora, J. Seltmann, M. Lehmann, A. Jákli, J.T. Gleeson, O.D. Lavrentovich, S. Sprunt, *Soft Matter* 8 (2012) 8880.
- [13] G.P. Souza, D.A. Oliveira, D.D. Luders, N.M. Kimura, M. Simões, A.J. Palangana, *J. Mol. Liq.* 156 (2010) 184.
- [14] B. Montrucchio, A. Sparavigna, A. Strigazzi, *Liq. Cryst.* 24 (1998) 841.
- [15] A.R. Sampaio, A.J. Palangana, R.C. Viscovini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 408 (2004) 45.
- [16] E. Govers, G. Vertogen, *Phys. Rev. A* 30 (1984) 1998.
- [17] A.J. Palangana, M. Simões, O.R. dos Santos, F.S. Alves, *Phys. Rev. E* 67 (2003) 030701.
- [18] A. Saupe, P. Boonbrahm, L.J. Yu, *J. Chim. Phys.* 80 (1983) 7.
- [19] D.A. Oliveira, D.D. Luders, G.P. Souza, N.M. Kimura, A.J. Palangana, *Cryst. Res. Technol.* 44 (2009) 1255.
- [20] A. Sparavigna, A. Mello, B. Montrucchio, *Phase Transit.* 80 (2007) 191.
- [21] J. Eccher, A.R. Sampaio, R.C. Viscovini, G. Conte, E. Westphal, H. Gallardo, I.H. Bechtold, *J. Mol. Liq.* 153 (2010) 162.
- [22] P.A. Santoro, A.R. Sampaio, H.L.F. da Luz, A.J. Palangana, *Phys. Lett. A* 353 (2006) 512.
- [23] P.K. Mukherjee, K. Sen, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 141101.
- [24] P.K. Mukherjee, M. Rahman, *Chem. Phys.* 423 (2013) 178.
- [25] P.O. Quist, B. Halle, I. Furo, *J. Chem. Phys.* 3875 (1992).
- [26] N. Kazanci, A. Nesrullajev, *Mater. Res. Bull.* 1003 (2003).
- [27] T. Beica, R. Maldovan, M. Tintaru, I. Enache, S. Frunza, *Cryst. Res. Technol.* 39 (2004) 151.
- [28] M. Simões, A.J. Palangana, R. Gobato, O.R. Santos, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 204905.
- [29] A.M. Figueiredo Neto, S.R.A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*, New York, Oxford, 2005.
- [30] A.J. Palangana, J. Depeyrot, A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 2800.