Universidade de São Paulo
Instituto de Física

**Estudo de propriedades ópticas
não-lineares de cristal líquido
dopado com corante em função
da temperatura**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da USP para obtenção do
título de **Mestre em Ciências**

Jacinto da Silva Esteves
Orientador: Antônio Martins Figueiredo Neto

São Paulo - agosto de 2000

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

**Estudo de propriedades ópticas
não-lineares de cristal líquido
dopado com corante em função
da temperatura**

Dissertação apresentada ao Instituto de
física da USP, para cumprimento parcial
das exigências á obtenção do título de
Mestre em Ciências

Data da defesa: 11 de agosto de 2000

Banca examinadora:

Prof. Dr.: Antônio M. Figueiredo Neto (orientador)

Prof. Dr.: Nilson Dias Vieira Junior-IPEN

Prof. Dr.: Tomaz Catunda-IFSC/USP

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Esteves, Jacinto da Silva

Estudo de Propriedades Ópticas Não-lineares de
Cristal Líquido Dopado com Corante em Função da
Temperatura. São Paulo, 2000.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física Experimental

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Cristal Líquido; 2. Fluídos Complexos;
3. Óptica não-linear; 4. Corante.

USP/IF/SBI-039/2000

Aos meus pais, Antonio Ribeiro Esteves e
Maria Celeste Esteves, e ao meu irmão,
João da Silva Esteves.

Agradecimentos

Ao Prof. Antônio Martins Figueiredo Neto, pela orientação e confiança depositada em mim na conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Ricardo J. Horowicz, pela orientação e a confiança depositada em mim ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Támas I. Kósa, pela preciosa colaboração ao longo deste trabalho, como o fornecimento do material para construção das amostras e a ajuda prestada na compreensão dos resultados.

Ao Grupo de Fluidos Complexos, pelo empréstimo de alguns equipamentos e pela ajuda no encerramento deste trabalho.

Ao Prof. Mikiya Muramatsu e toda sua equipe, pelo empréstimo de equipamentos.

Ao Prof. Paulo Nussenzeig, por sua confiança em mim no uso do laboratório.

Aos Profs. Murray K. Olsen e Geraldo Barbosa, pela ajuda na compreensão de alguns artigos.

À colega Sarah I. P. M. N. Alves, pelo companheirismo e pela ajuda prestada na realização das experiências.

Aos colegas Marcelo Martinelli e Fabio Cuppo, pelo companheirismo e a ajuda prestada ao longo da elaboração deste trabalho.

Ao colega Fabiano C. Cardoso, pela ajuda na revisão desta dissertação.

Ao colega Hamiltom, por seu companheirismo e assistência prestada na área computacional.

Aos colegas Silvia M. de Paula, Carlos Garrido, Paulo Cesar e Paulo Carneiro, pelo companheirismo e conselhos.

A todos os colegas do grupo, alunos de pós-graduação, iniciação científica e estagiários, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Sr. Donato J. Binelli e toda sua equipe, pela ajuda na fabricação dos equipamentos mecânicos usados nas experiências.

Às secretárias do Departamento de Física Experimental Edir, Lourdes, Iracema e Eliane, e aos demais funcionários da secretaria, pelos serviços burocráticos prestados.

A todos os funcionários do Instituto de Física, que direta ou indiretamente contribuíram para termos um bom ambiente de trabalho.

Ao CRUSP, por ter me dado moradia, e a todos os seus funcionários, pelos serviços prestados junto à moradia.

A todas as pessoas que conheci durante este trabalho, alunos e funcionários da USP, vindos de todas as partes do Brasil e do mundo, pela amizade.

Ao **CNPq** pelo apoio financeiro, tornando possível a realização deste trabalho.

Jacinto da Silva Esteves, São Paulo, Junho de 2000.

Resumo

Com o objetivo de estudar os efeitos provocados pela adição de um corante em um cristal líquido termotrópico (CL), pesquisamos neste trabalho a influência da temperatura na reorientação das moléculas deste composto, bem como o índice de refração e a absorção não-linear, devido à presença de um campo eletromagnético. O CL estudado apresenta a reorientação de suas moléculas na presença de luz polarizada. Esta reorientação se deve à polarização provocada pelo campo eletromagnético da luz incidente nas moléculas do CL. O torque, que ocasiona tal reorientação, é denominado torque óptico Γ_{opt} . Quando estes CLs são dopados com determinados corantes, o campo incidente também interage com o corante, induzindo assim dipolos elétricos. Estes dipolos, por sua vez, interagem com as moléculas do CL provocando nelas um torque adicional Γ_{dye} . Este torque adicional é proporcional ao torque óptico $\Gamma_{dye} = \eta \Gamma_{opt}$, onde η é uma característica do corante denominado de fator de amplificação do torque óptico e depende da temperatura em que a amostra se encontra.

A principal ferramenta do nosso estudo é a técnica de varredura z e, é através dela, que observamos a influência da temperatura nos efeitos não-lineares, refrativo e absoritivo, exibidos pelas amostras. Através de tal técnica, calculamos, em função da temperatura, o fator de amplificação do torque óptico (η); os índices de refração não-lineares (n_2) devido à reorientação molecular da amostra, com e sem corante; e os coeficientes de absorção não-lineares (β) da amostra dopada devido a efeitos térmicos, de reorientação (torque) e de todos os efeitos somados.

Abstract

With the objective of studying the effects due to the addition of a dye in a thermotropic liquid crystal (LC), we investigated in this work the influence of the temperature in the reorientation of the molecules of this compound, as well as the refraction index and the non linear absorption, in the presence of a electromagnetic field. The studied LC presents the reorientation of its molecules in the presence of polarized light. This reorientation is due to the polarization induced by the electromagnetic field of the incident light in the molecules of LC. The torque, that causes such reorientation, is named Γ_{opt} . When these LCs are doped with certain dyes, the incident field also interact with the dye, inducing electric dipoles. These dipoles, interact with the molecules of the LC producing an additional torque Γ_{dye} . This additional torque is proportional to the optical torque $\Gamma_{dye} = \eta\Gamma_{opt}$, where η is a characteristic of the dye, a factor of amplification of the optical torque, that is temperature dependent.

The main tool of our study is the z-scan technique and, it is through it, that we observed the influence of the temperature in the non linear, refractive and absorptive effects, exhibited by the samples. Through this technique, we calculated, as a function of the temperature, the amplification factor of the optical torque (η); the non linear refractive index (n_2) due to the molecular reorientation of the sample, with and without dye; and the non linear absorption coefficient (β) of the doped sample due to thermal effects, of reorientation (torque) and of all the effects together.

Sumário

1	Introdução	1
2	Princípios de Óptica Não-Linear	11
2.1	Equações de MAXWELL	12
2.2	Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria	15
2.2.1	Susceptibilidade Elétrica	15
2.2.2	Não-Linearidade Óptica	19
2.2.3	Birrefringência	21
2.2.4	Reorientação Molecular	27
3	A Técnica de Varredura z	30
3.1	Índice de Refração Não-Linear	31
3.2	Absorção Não-Linear	42
4	Fluidos Complexos	46
4.1	Cristais Líquidos Termotrópicos	47
4.2	Transição de FRÉEDERICKSZ	49
4.3	Torque Óptico	50
4.3.1	Torque do Corante	51
4.3.2	Metodologia da medida do Fator de Amplificação η . .	53
5	Montagens Experimentais	56
5.1	Sistema de Aquecimento	56
5.2	Caracterização do Feixe	58
5.3	Varredura z	59

6	Amostras	63
6.1	Composição das Amostras	63
6.2	Preparo das Amostras	65
7	Resultados e Discussões	68
7.1	Caracterização do Feixe	70
7.2	Campo Devido à Tensão Elétrica Aplicada	71
7.3	Determinação de n_2 e η	80
7.4	Determinação de β	83
8	Conclusões	93
	Apêndice	95
A	Relação entre $\Delta\Phi_0$ e a Distorção do Diretor $\hat{n}$	95
B	Feixe Gaussiano	100
B.1	Raio do Feixe $w(z)$	101
B.2	Comprimento de RAYLEIGH	101
B.3	Transmitância Por Uma Abertura Circular	101
B.4	Caracterização de Um Feixe Gaussiano	102
C	Equipamentos	104
C.1	Aparelhos Eletrônicos	104
C.2	Placa de Aquisição de Dados	104
D	Programas de Aquisição de Dados	108
	Referências Bibliográficas	117

Lista de Figuras

2.1	Modelo de um oscilador clássico de elétrons.	16
2.2	Representação de um modelo mecânico para um sistema atômico, representando um átomo que compõe um meio birrefringente. As molas em diferentes direções possuem constantes elásticas diferentes.	21
2.3	Representação da indicatriz óptica, onde $\vec{D}_e$ e $\vec{D}_o$ são os vetores deslocamento extraordinário e ordinário, respectivamente.	24
2.4	Representação das superfícies de velocidade de fase para um meio uniaxial positivo (a) e outro negativo (b).	27
2.5	Representação de moléculas alongadas. (a) Polarizabilidades longitudinal e transversal. (b) Polarização induzida por um campo elétrico E_x	29
3.1	Esquema básico de uma experiência de varredura z de transmissão, utilizada para medidas de n_2 . O monitoramento do sinal de varredura z, devido à distorção de fase provocada pela amostra no feixe, é feito através do detector PD.	32
3.2	Representação esquemática da ocorrência de autofocalização de um feixe laser gaussiano, devido aos efeitos não-lineares de um meio material cujo índice de refração não-linear (n_2) é positivo.	34
3.3	Curvas que representam a resposta de varredura z monitoradas no detector PD. A linha contínua representa a curva de resposta para materiais com $n_2 < 0$ e a linha tracejada para materiais com $n_2 > 0$	35
3.4	Representação da definição de ΔZ_{pv} e ΔT_{pv} . A curva foi simulada para um valor de $\Delta\Phi_0 = 0,03$	41

3.5	Esquema básico da experiência de varredura z , utilizada para medida do coeficiente de absorção não-linear β	43
3.6	Representação teórica de duas curvas de varredura z , representando a absorção não-linear. A curva contínua representa β negativo e a curva tracejada representa β positivo.	45
4.1	Configurações das principais fases dos cristais líquidos. (a) Representação da fase nemática uniaxial. (b) Representação da fase colestérica. (c) Representação da fase esmética para esméticos do tipo A.	49
4.2	Representação esquemática da transição de FRÉEDERICKSZ para uma amostra de CL na fase nemática.	50
5.1	Vista explodida do forno montado no laboratório.	57
5.2	Esquema da montagem experimental para caracterização do feixe laser.	59
5.3	Esquema da montagem experimental.	61
6.1	Representação da estrutura atômica de dois tipos de moléculas que apresentam estados de cristais líquidos: (a) ciano bifenil e (c) ciano terfenil.	64
6.2	Representação da estrutura atômica do corante antraquinona D4.	65
6.3	Representação da conformação geométrica do corante D4 em duas posições diferentes.	65
6.4	Fotografia das duas amostras preparadas no laboratório. A da esquerda contem apenas o cristal líquido E48 e a da direita o cristal líquido dopado com o corante D4.	67
7.1	Potência P medida no detector PD, da experiência representada na figura 5.2.	71
7.2	Derivada da curva apresentada na figura 7.1, representando o perfil de intensidade gaussiano, do feixe laser de He-Ne, utilizado na experiência.	72

7.3	Micrografia obtida no microscópio óptico de luz polarizada, mostrando a instabilidade hidrodinâmica apresentada pela amostra do CL E48, dopado com o corante D4, sob uma diferença de potencial AC de $18V_{pp}$ na frequência de 1Hz. A amostra está entre polarizadores cruzados.	74
7.4	Curvas de <i>z-scan</i> normalizadas, para a amostra do CL E48 sem dopagem (sem corante), nas temperaturas de $20^{\circ}C$, $40^{\circ}C$, $55^{\circ}C$ e $70^{\circ}C$, sem tensão aplicada.	75
7.5	Curvas de <i>z-scan</i> normalizadas, para a amostra do CL E48 sem dopagem (sem corante), nas temperaturas de $20^{\circ}C$, $40^{\circ}C$, $55^{\circ}C$ e $70^{\circ}C$, com tensão aplicada.	76
7.6	Curvas de <i>z-scan</i> normalizadas, para a amostra do CL E48 dopado com o corante D4, nas temperaturas de $60^{\circ}C$, $65^{\circ}C$ e $70^{\circ}C$ e sem tensão aplicada.	77
7.7	Curvas de <i>z-scan</i> normalizadas, para a amostras do CL E48 dopada com o corante D4, nas temperaturas de $60^{\circ}C$, $65^{\circ}C$ e $70^{\circ}C$ e com tensão aplicada.	78
7.8	Curvas de <i>z-scan</i> devido à reorientação molecular, nas temperaturas de $20^{\circ}C$, $35^{\circ}C$, $50^{\circ}C$ e $65^{\circ}C$, obtidas a partir da diferença entre as curvas feitas com tensão elétrica aplicada nas amostras e sem tensão. Amostra do CL E48 puro.	79
7.9	Curvas de <i>z-scan</i> devido à reorientação molecular, nas temperaturas de $20^{\circ}C$, $35^{\circ}C$, $50^{\circ}C$ e $65^{\circ}C$, obtidas a partir da diferença entre as curvas feitas com tensão elétrica aplicada nas amostras e sem tensão. Amostra do CL E48 dopado com corante D4.	80
7.10	Curvas de <i>z-scan</i> normalizadas, para medidas dos coeficientes de absorção não-linear, das amostra do CL E48 dopada com o corante D4, nas temperaturas de 20° , $40^{\circ}C$, $55^{\circ}C$, $60^{\circ}C$ e $65^{\circ}C$ e sem tensão aplicada nas amostras.	81
7.11	Curvas de <i>z-scan</i> normalizadas, para medidas dos coeficientes de absorção não-linear, das amostra do CL E48 dopada com o corante D4, nas temperaturas de 20° , $40^{\circ}C$, $55^{\circ}C$, $60^{\circ}C$ e $65^{\circ}C$ e com tensão aplicada nas amostras.	82
7.12	Curvas de <i>z-scan</i> normalizadas, para medidas dos coeficientes de absorção não-linear, das amostra do CL E48 sem dopagem, na temperatura de $65^{\circ}C$	83

7.13	Curvas de <i>z-scan</i> normalizadas, representando apenas o efeito de reorientação molecular, para medidas dos coeficientes de absorção não-linear, das amostras do CL E48 dopada com o corante D4, nas temperaturas de 20 ^o , 40 ^o C e 65 ^o C.	84
7.14	Índice de refração não-linear em função da temperatura, devido à reorientação molecular, para a amostra do CL E48 sem dopagem.	85
7.15	Índice de refração não-linear em função da temperatura, devido à reorientação molecular, para a amostra do CL E48 dopado com o corante D4.	86
7.16	Fator de amplificação do torque η e coeficiente de absorção linear α em função da temperatura.	87
7.17	Coeficiente de absorção não-linear em função da temperatura, para a amostra do CL E48 dopado com o corante D4 e sem tensão aplicada.	89
7.18	Coeficiente de absorção não-linear em função da temperatura, para a amostra do CL E48 dopado com o corante D4 e com tensão aplicada.	90
7.19	Coeficiente de absorção não-linear em função da temperatura, para a amostra do CL E48 dopado com o corante D4, devido à reorientação molecular.	91
A.1	Representação da distorção do eixo diretor.	96
B.1	Representação da cintura de um feixe, mostrando a região onde o feixe laser passa de um campo próximo para um campo distante.	102
C.1	Conversor A/D e entradas digitais através do <i>latch</i> 74244.	105
C.2	Esquema elétrico da seleção do ADC, do circuito de chaveamento das oito entradas analógicas e das quatro saídas digitais ligadas ao <i>latch</i> 74273.	106
C.3	Circuito da saída paralela 8255, ligada aos conversores D/A 1408 e as oito saídas digitais, e do circuito de seleção da placa (<i>chip-select</i>).	107

Lista de Tabelas

- 7.1 Valores experimentais de α , η , n_2^{E48} e n_2^{E48+D4} , obtidos, onde n_2^{E48} e n_2^{E48+D4} são o índice de refração não-linear da amostra sem o corante e da dopada, respectivamente, devido a reorientação das moléculas de CL. 88
- 7.2 Valores experimentais dos coeficientes de absorção não-lineares da amostra dopada com o corante D4. Os valores de β^{sem} , β^{com} e β^{reo} são os coeficientes de absorção não-lineares da amostra com tensão, sem tensão aplicada e da diferença entre com e sem tensão, respectivamente. A diferença entre com e sem tensão corresponde ao efeito da reorientação das moléculas de CL. 92

Capítulo 1

Introdução

Um dos mais antigos relatos que faz referência à aplicação tecnológica dos conhecimentos a respeito das propriedades ópticas dos materiais, data de 1.200 anos antes de CRISTO e está no livro do Êxodo 38:8 do antigo testamento [1], onde é relatado que, BEZALEL construiu uma pia com os espelhos de bronze pertencentes às mulheres que trabalhavam na entrada da **tenda da presença de Deus** ¹. Como podemos perceber, a natureza humana tem demonstrado, desde a sua existência, curiosidade a respeito do que existe no espaço que a envolve.

Provavelmente a mais antiga escritura consistente a respeito da natureza da luz, onde é descrita a reflexão da luz, é atribuída ao filósofo EUCLID (300 a.c.) [2] em seu livro “Catoptrics” ². O filósofo RENÉ DESCARTES (1596-1650), baseado em suas idéias metafísicas foi quem primeiro publicou a for-

¹Tenda da presença de Deus: Grande barraca onde eram realizados os atos de adoração durante o tempo em que os israelitas andaram pelo deserto, depois de sua saída do Egito.

²Catoptrics: do Grego katoptrikos; relativo a espelho.

mulação da lei da refração, na escritura intitulada *La Dioptrique*³, de 1637. Mas foi GALILEU GALILEI (1564-1642), com seu desenvolvimento mecanicista, que deu origem ao método experimental, dando assim uma estrutura de bases sólidas ao desenvolvimento da ciência, criando o método científico. A partir de então, a natureza passou a ser vista de forma diferente. O Universo deixou de ser visto como o habitat de anjos, e tampouco de demônios. O Universo então passou a ser povoado de reações inteligíveis, escritas numa língua cifrada, isenta de todo e qualquer pressuposto mágico, naturalista ou teológico [3].

Em 1666 ISAAC NEWTON (1642-1727) descobriu que a luz branca é composta por várias cores e pode ser decomposta através de um prisma, e que cada cor é caracterizada por uma refração particular. Suas explicações para tal descoberta levam em conta a teoria corpuscular da luz, onde as cores eram associadas à excitação, com característica vibracional do éter pelos crepúsculos. Um dos motivos que levou NEWTON a contestar a teoria ondulatória da luz foi que, para ele, de acordo com suas experiências, a luz se propaga em linha reta em uma única direção, enquanto as ondas se propagam em todas as direções. No entanto, suas teorias não falavam se a propagação da luz era ou não instantânea. A descoberta que a velocidade da luz é finita foi feita por OLAF RÖMER (1644-1710) em 1675. Em sua experiência, ele usou o intervalo de tempo em que ocorre o eclipse lunar de uma das luas de Júpiter e a variação da distância entre a Terra e Júpiter.

A teoria ondulatória da luz, sugerida inicialmente por ROBERT HOO-

³Dioptrique: do Grego dioptrikos; referente a difração.

KE (1635-1703), foi apresentada por CHRISTIAN HUYGENS (1629-1695) que, considerando a luz como onda propagante, explicou a difração da luz e a dupla refração exibida por um tipo de cristal conhecido por calcita. A dupla refração, da qual falaremos na Seção 2.2.3, foi descoberta em 1669 por ERASMUS BARTHOLINUS (1625-1698). BARTOLINUS observou através de um cristal duas imagens, e através de um segundo cristal, quatro imagens. Quando o segundo cristal era girado de tal forma a ficar com sua orientação paralela ao primeiro cristal, duas das imagens desapareciam.

A teoria ondulatória não teve muito êxito na época, pois era contraditória à teoria corpuscular de NEWTON. AUGUSTIN JEAN FRESNEL (1788-1827) deu êxito à teoria que explica as propriedades da luz. Tal teoria só foi completamente aceita quando a Academia de Ciências da França, dominada pelos adeptos da teoria corpuscular de NEWTON, lança um desafio aos defensores da teoria ondulatória, oferecendo um prêmio. A teoria ondulatória venceu e um de seus defensores, SIMÉON DENIS POISSON (1781-1840) apresentou um resultado que até então só poderia ser explicado com essa teoria. Ele mostrou que deveria aparecer um ponto brilhante no centro da sombra de uma esfera. Após a realização do experimento foi verificado que o ponto brilhante realmente existe e é hoje conhecido como o **ponto brilhante de FRESNEL**. Devido a este episódio podemos dizer que [4]: “Nada cria tanta confiança numa teoria quanto a verificação experimental de uma previsão que não é realizada pela intuição comum.”

A teoria ondulatória da luz, consolidada por FRESNEL, teve uma justificativa física nas equações de JAMES CLERK MAXWELL (1831-1879). Através

de suas equações, ele demonstrou matematicamente a existência de ondas eletromagnéticas, e vinte anos mais tarde HEINRICH HERTZ (1857-1894) as reproduziu em seu laboratório, verificando que elas se propagavam com a mesma velocidade da luz e que são conhecidas hoje como as ondas de rádio. Mais tarde verificou-se que a luz visível é também uma onda eletromagnética como as de rádio, mas de comprimento de onda diferente (luz de cores diferentes) e que se propagam com a mesma velocidade. O espectro eletromagnético completo foi denominado por um escritor imaginativo como sendo o “Arco-íris” de MAXWELL [4].

Até então não tínhamos uma explicação física para a interação da luz com a matéria. Os fenômenos conhecidos como absorção, refração, dupla refração e a dispersão da luz pela matéria, eram tidos apenas como uma característica do material, pois ainda não se tinha conhecimento a respeito dos efeitos causados pela luz nos materiais e dos efeitos causados pelos materiais sobre a luz. Um dos efeitos, até então descobertos, como a linha escura observada no espectro solar por JOSEF FRAUNHOFER (1787-1826) ainda não havia sido compreendido. Foi a partir de 1900, com a introdução do conceito de quantização da energia desenvolvido por MAX PLANCK (1858-1947) para explicar a radiação de corpo negro ⁴, que se avançou muito na compreensão da interação da luz com matéria e vice-versa. ALBERT EINSTEIN (1879-1955) em 1905 introduziu o conceito de fóton como a menor quantidade de energia que se pode trocar entre a luz de um comprimento de onda específico e a matéria, descrevendo assim o efeito foto-elétrico ⁵; e em 1913 NIELS BOHR

⁴Radiação emitida por um corpo devido apenas a sua temperatura.

⁵Efeito que demonstra a ocorrência de uma corrente elétrica em um circuito, devido a presença de luz.

(1885-1962) introduziu o conceito de níveis de energia do átomo, explicando as linhas espectrais do hidrogênio. Desde então, tivemos grandes avanços devido aos conhecimentos a respeito da luz adquiridos até hoje.

O grande avanço da óptica não-linear aconteceu a partir de 1960, quando THEODORE HAROLD MAIMAN montou o primeiro LASER ⁶. O fabuloso aparelho, devido ao campo eletromagnético coerente de alta intensidade, permitiu outras descobertas como a geração de segundo harmônico e grandes desenvolvimentos tecnológicos, entre outros, nas áreas da medicina e das telecomunicações.

O estudo a respeito das propriedades da luz, pelo que tudo indica, ainda está longe de ter um fim. Estudos como a geração de fótons gêmeos, o teletransporte e até mesmo o computador quântico fazem parte do futuro da óptica.

O nosso objetivo é usar um pouco dos conhecimentos a respeito da luz para estudarmos um tipo específico de material encontrado na natureza e também produzido em laboratórios. Este não é um sólido cristalino e nem um líquido isotrópico, ele é encontrado em uma fase intermediária e é conhecido como Cristal Líquido (CL).

As primeiras observações a respeito de uma fase da matéria intermediária entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico, foram feitas por FRIEDRICH REINITZER e LEHMANN em 1888 e 1890 respectivamente. REINITZER, um botânico austríaco, observou alguns ésters ⁷ de colesterol, um produto

⁶LASER, do inglês: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação da Luz pela Emissão Estimulada de Radiação).

⁷Éster, produto da reação entre um álcool e um ácido.

natural encontrado em animais e plantas. Ele observou que estes materiais exibem três estados diferentes, separados por duas temperaturas distintas *double melting*. Cristais líquidos hoje são muito usados nos mais modernos equipamentos como monitores de computadores e telas de televisores. Alguns importantes trabalhos que estão em desenvolvimento, envolvendo os conhecimentos de óptica quântica e não-linear em CL, são: estudos de efeitos de superfícies; geração de segundo harmônico e da construção de lasers.

O objetivo principal deste trabalho é estudar efeitos ópticos não-lineares apresentados em um tipo especial de cristal líquido na fase nemática, conhecido comercialmente por E48 quando dopado com um tipo de corante conhecido, também comercialmente, como D4. Estes efeitos ocorrem em consequência das modificações das propriedades ópticas provocadas no material pela interação com a luz.

O estudo das propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos provavelmente teve seu início nos anos 70. Um dos trabalhos a respeito do assunto foi publicado em 1971, onde D. V. G. L. NARASIMHA [5] e colaboradores verificaram um intenso ponto luminoso devido ao efeito de espalhamento Raman ⁸ em um tipo do CL na fase isotrópica.

O incremento dos estudos das propriedades ópticas não-lineares de CL se deu no final dos anos 70, sendo apresentada por diversos autores a descoberta da não-linearidade óptica gigante (*GON*) *giant optical non-linearity* em CL na fase nemática, que ocorre devido à reorientação coletiva das moléculas do CL [6], induzida pelo campo eletromagnético de um feixe de luz.

⁸Espalhamento Raman: efeito pelo qual o fóton é espalhado inelasticamente pela estrutura cristalina, com a criação ou aniquilação de um fônon ou mágnon.

Quando adicionamos corante a um CL, as moléculas de corante também adquirem momento de dipolo elétrico quando iluminadas com um feixe de luz. O campo elétrico, devido ao momento de dipolo induzido nas moléculas de corante, interage com as moléculas do CL, provocando assim um “torque extra”, em que parte da energia absorvida pelo corante é transferida para o CL. Neste caso, o torque exercido pelo corante sobre as moléculas do CL é maior do que o efeito do campo elétrico da luz incidente sobre o CL. Portanto, o dipolo induzido no corante e aquele das moléculas do CL, tendem a se alinhar com o campo elétrico da luz [7, 8].

A influência de corantes no efeito de reorientação molecular induzido por luz, foi observada por JÁNOSSY e colaboradores [7]. Nesse trabalho, os autores apresentam resultados, mostrando que a presença dos corantes AQ1, D4 e D16 no CL E63 provocam uma grande redução do **limiar de Fréedericksz**⁹. O baixo limiar apresentado pelas amostras é sugerido como um torque extra provocado pelo corante sobre o CL, e que foi demonstrado teoricamente [8]. JÁNOSSY e colaboradores [9] estudaram ainda a influência dos corantes AQ1 e AQ2 na reorientação do CL E63 conforme sugerido na referência [7] e a influência da variação da temperatura das amostras na fase nemática. A partir desses resultados, concluíram que os corantes utilizados modificam o comportamento do CL com a presença da luz incidente, e que há uma dependência com a temperatura em que as amostras se encontram.

Iniciamos o trabalho apresentando alguns princípios de óptica não-linear, Capítulo 2, que trata da interação do campo eletromagnético da luz com a

⁹Limite máximo de campo (elétrico ou magnético) a partir do qual as moléculas de CL tendem a se alinhar por ação do campo. Detalhes são apresentados no Capítulo 4.

matéria de uma forma geral. Este tratamento pode ser estendido ao comportamento dos cristais líquidos e dos corantes que são usados como dopantes, dispersos na estrutura nemática ¹⁰. Estes corantes provocam um aumento em alguns efeitos ópticos observados, como a reorientação provocada pela interação da luz. Este aumento chega a ser 8.000 vezes maior do que a reorientação induzida nas moléculas de CL sem corante [10].

A ferramenta principal do nosso estudo é a técnica de varredura z [11, 12] apresentada no Capítulo 3, que consiste na utilização de um feixe laser de perfil gaussiano ¹¹, focalizado em uma posição do espaço $z = 0$, através de uma lente. O feixe interage com a amostra, e a amostra, devido à esta interação, induz uma distorção de fase e amplitude no feixe que se propaga. A amostra é transladada ao longo do feixe, direção z , nas proximidades do foco, com a finalidade de variar a intensidade de interação do feixe com a amostra. Então, mede-se em um campo distante ¹² a variação de intensidade no centro do feixe, através de um orifício. Esta variação é causada pela convergência e divergência do feixe devido à distorção de fase da onda insidente. É medido também, em um ponto distante, a variação da potência total transmitida pela amostra devido à distorção de amplitude. Com estas medidas, é possível verificar a influência da adição do corante D4 na não-linearidade óptica do CL E48, devido ao realinhamento provocado por um campo de luz polarizado.

A técnica de varredura z foi usada nas referências [10, 13, 14, 15], onde

¹⁰Estado intermediário entre o estado cristalino e o estado líquido, caracterizado por apresentar ordem orientacional de longo alcance, sem ordem posicional de longo alcance.

¹¹Cuja intensidade varia radialmente, do centro para fora do perfil, conforme uma curva gaussiana.

¹²Região a partir da cintura (foco) do feixe, além da qual o raio do feixe é maior do que $\sqrt{2}$ vezes o raio da cintura.

os autores estudam as influências de corantes no realinhamento de moléculas de CL.

As referências [10] e [13] apresentam resultados mostrando que as amplitudes das curvas de varredura z diminuem com a diferença de potencial aplicada, tornando-se constante a partir de um certo valor. Estes resultados evidenciam a existência de não-linearidade óptica refrativa devido à reorientação molecular e a efeitos térmicos. Para separar os efeitos não-lineares causados pela reorientação molecular, provocada pela luz, (alvo de nosso interesse), dos outros efeitos, como efeito térmico, aplicamos uma diferença de potencial nas amostras, resultando em um campo elétrico na direção do eixo diretor do CL. Este campo elétrico tem como finalidade impedir a reorientação do CL. Na referência [13], a correção da não-linearidade óptica exibida pelas amostras, devido apenas à reorientação do CL, é feita a partir da diferença entre o sinal das curvas de varredura z , sem e com tensão aplicada.

É verificado em alguns trabalhos, através da técnica de varredura z , a inversão do torque sofrido pelo CL. Na referência [13] é verificado que, dependendo do corante adicionado no meio nemático, ocorre a inversão do torque sofrido pelo CL, para um dado comprimento de onda do laser. A inversão do torque sofrido pelo corante também foi observada com a variação do comprimento de onda da luz incidente. Este comportamento é apresentado nas referências [10, 14, 15]. A ocorrência da inversão do torque é devida aos níveis eletrônicos de excitação dos corantes. Na referência [14], os autores sugerem um sistema eletrônico de 5 níveis.

Um outro resultado interessante é a inversão do torque em função do ângulo entre o diretor do CL, e a direção de polarização do laser. Tal resultado é mostrado na referência [16], onde os autores justificam a inversão do torque devido à foto isomerização cis-trans que ocorre no corante utilizado.

No Capítulo 5 apresentamos as montagens experimentais e a construção do sistema de aquecimento usado na experiência de varredura z.

No Capítulo 6 apresentamos a composição das duas amostras usadas na experiência de varredura z e a forma com que elas foram preparadas.

No Capítulo 7 apresentamos e discutimos os resultados obtidos como: a verificação do perfil de intensidade do laser usado; as medidas do índice de refração não-linear; as medidas do coeficiente de absorção não-linear e o fator de amplificação do torque nas moléculas do CL.

No Capítulo 8 apresentamos as conclusões.

Capítulo 2

Princípios de Óptica Não-Linear

Os princípios da óptica são baseados nas equações de MAXWELL. Estas reúnem todas as leis da eletricidade e do magnetismo em quatro equações. É a partir delas que são descritas as interações de campos elétricos e magnéticos, e também a propagação de ondas resultantes destas interações. De uma forma mais geral, são as equações de MAXWELL que descrevem toda a óptica linear e não-linear.

Apresentamos neste Capítulo como alguns efeitos ópticos não-lineares ocorrem. Iniciamos com a apresentação das equações de MAXWELL, e a partir delas apresentaremos como ocorrem os efeitos ópticos não-lineares em materiais dielétricos induzidos pela luz.

2.1 Equações de MAXWELL

O conjunto de quatro equações, a partir do qual podem ser descritas as ondas eletromagnéticas, foi apresentada por MAXWELL em 1873. Nestas equações, o campo eletromagnético é descrito macroscopicamente por quatro vetores: campo elétrico $\vec{E}$; deslocamento elétrico $\vec{D}$; campo magnético $\vec{H}$ e indução magnética $\vec{B}$. Estas equações, na forma diferencial e nas unidades MKS são:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad \text{Lei da eletricidade de GAUSS} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J} \quad \text{Lei de AMPÉRE-MAXWELL} \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad \text{Lei de FARADAY} \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{Lei do magnetismo de GAUSS} \quad (2.4)$$

onde ρ é a densidade de carga elétrica e $\vec{J}$ a densidade de corrente elétrica.

As equações 2.1 a 2.4 são relacionadas através das equações dos materiais, conhecidas por relações constitutivas. Estas relações descrevem os campos dentro dos materiais. Para meios isotrópicos e campos incidente de baixas intensidades, estas relações podem ser escritas da seguinte forma [2]:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (2.6)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}, \quad (2.7)$$

onde σ , ε e μ são propriedades do material e são denominadas de con-

utividade elétrica, permissividade elétrica e permeabilidade magnética, respectivamente.

A partir das equações de MAXWELL 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 e usando as relações constitutivas 2.5, 2.6 e 2.7, podemos escrever a equação que descreve uma onda eletromagnética que se propaga.

Consideremos um meio dielétrico ($\sigma = 0$), eletricamente neutro ($\rho = 0$), onde se propaga uma onda eletromagnética, monocromática, com frequência angular ω . O campo elétrico e magnético no material, serão respectivamente:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.8)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}. \quad (2.9)$$

O vetor de onda $\vec{k}$ é representado por $\vec{k} = \frac{\omega}{c} n \hat{s}$, a velocidade de fase é $\vec{v}_p = \frac{c}{n} \hat{s}$, onde c é a velocidade da luz, n o índice de refração do material e $\hat{s}$ é o vetor unitário na direção e sentido da propagação. O índice de refração é dado em função da permissividade elétrica e permeabilidade magnética do meio,

$$\aleph = \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0}}, \quad (2.10)$$

onde ε_0 e μ_0 são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética no vácuo, respectivamente.

A permissividade dos materiais envolve um termo real e um imaginário, neste caso, o índice de refração é um número complexo dado por:

$$\aleph = n + i\kappa, \quad (2.11)$$

onde a parte real de $\aleph$ expressa a razão entre a velocidade da onda no vácuo e no meio material. A parte imaginária é conhecida como o coeficiente de extinção κ , que fornece a atenuação do campo elétrico quando este se propaga em um meio. O coeficiente de extinção é proporcional ao coeficiente de atenuação linear do meio α , dado por:

$$\kappa = \frac{c}{2\omega} \alpha. \quad (2.12)$$

A permissividade dos materiais é escrita como

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi), \quad (2.13)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica do material. Considerando que a permeabilidade magnética do material seja igual a permeabilidade magnética no vácuo, podemos escrever a equação 2.10 como:

$$\aleph = \sqrt{1 + \chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}, \quad (2.14)$$

neste caso temos que:

$$\aleph^2 = 1 + \chi = (n + i\kappa)^2. \quad (2.15)$$

Em uma aproximação onde a parte imaginária da susceptibilidade é muito menor do que a parte real, o termo real do índice de refração e o coeficiente de extinção são dados por:

$$n \cong \sqrt{1 + \text{Re}[\chi]} \quad (2.16)$$

e

$$\kappa \cong \frac{\text{Im}[\chi]}{2n}. \quad (2.17)$$

2.2 Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria

Como vimos na Seção 2.1, a luz se propaga como uma onda devido à interação mútua de campos que variam no tempo ao se propagarem no espaço. Estes são os campos elétrico e magnético que transportam a energia da luz.

Objetivando entender efeitos ópticos não-lineares devido à interação da luz com fluidos complexos dopados com corante, apresentamos nesta Seção uma breve descrição teórica de como estas interações ocorrem.

2.2.1 Susceptibilidade Elétrica

Quando um campo elétrico interage com um meio material dielétrico, este campo induz um momento de dipolo $\vec{p}$ nos átomos ou nas moléculas, provocando um deslocamento da nuvem eletrônica, figura 2.1, pois os prótons são muito mais pesados em relação aos elétrons. A polarização macroscópica por unidade de volume, neste caso, é dada pela média da soma de todos os

momentos de dipolo.

O grau de polarização não depende apenas do campo elétrico $\vec{E}$ que o induz, mas também do quanto o material é **susceptível** a esta polarização. Na maioria dos materiais, para campos incidentes de baixa intensidade, a polarização é uma função linear do campo elétrico e vai a zero quando o campo se anula. Estes materiais são chamados de dielétricos lineares. Neste caso, a polarização é escrita como

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(\omega), \quad (2.18)$$

onde a constante $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear.

Figura 2.1: Modelo de um oscilador clássico de elétrons.

Consideremos um meio material dielétrico, em que cada molécula ou átomo que compõe este material se comporta como um sistema massa-mola, figura 2.1. Neste sistema, a nuvem eletrônica está presa ao núcleo por um potencial $V(x)$, no nosso caso representado pelas molas, em que o núcleo sofre um deslocamento $x(t)$. Consideremos também que o sistema está submetido a um amortecimento, cujo coeficiente é γ ; e a um campo elétrico incidente

$\vec{E}(t)$. Neste caso, temos a equação unidimensional que descreve o movimento da nuvem eletrônica [17]:

$$\frac{\partial^2 x(t)}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial x(t)}{\partial t} - \frac{\partial V(x)}{\partial x} = -\frac{e}{m} E(t) \quad (2.19)$$

onde e e m são a carga e a massa do elétron.

Neste caso, a polarização do material irá depender do potencial ao qual a nuvem eletrônica está submetida, lembrando que a polarização de cada átomo é dada pelo produto $-ex(t)$, e que a polarização do meio material como um todo corresponde à soma das polarizações de cada átomo em um dado volume. Considerando N a densidade atômica, temos a polarização $-Ne x(t)$; em que a polarização provocada pelo campo incidente é dada por $\vec{P} = \chi \vec{E}$. Para um potencial quadrático,

$$V(x) = \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2, \quad (2.20)$$

onde ω_0 é a frequência de ressonância do sistema, obtém-se para a susceptibilidade de primeira ordem:

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{N(e^2/\varepsilon_0 m)}{D(\omega)} \quad (2.21)$$

onde

$$D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma$$

é o coeficiente de difusão.

Quando a intensidade do campo incidente aumenta, aumentando também a amplitude de oscilação da nuvem eletrônica, neste caso, apenas o termo quadrático para o potencial não é suficiente e devemos considerar termos de ordem superior na equação 2.20.

Considerando que o nosso material de estudo é centro simétrico, e admitindo uma simetria de inversão, a susceptibilidade de segunda ordem é considerada nula, pois os termos de ordem ímpar do potencial serão nulos. Neste caso, escrevemos o potencial ao qual a nuvem eletrônica está submetido como [18]:

$$V(x) = \frac{m}{2}\omega_0^2 x^2 - \frac{m}{4}bx^4, \quad (2.22)$$

onde b é um parâmetro que caracteriza a resposta não-linear. Neste caso, para a susceptibilidade de terceira ordem, obtemos:

$$\chi^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{N(e^4/\varepsilon_0 m^3)b}{D(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)D(\omega_1)D(\omega_2)D(\omega_3)}, \quad (2.23)$$

onde ω_1 , ω_2 e ω_3 são as frequências de onda correspondentes à resposta do meio, relacionadas aos níveis eletrônicos de excitação.

2.2.2 Não-Linearidade Óptica

Consideremos a interação de uma onda monocromática de frequência ω , propagando em um meio centro simétrico com propriedades não-lineares (no nosso caso cristal líquido dopado com corante). Neste caso, o termo não-linear da polarização será:

$$\vec{P}^{NL}(\omega) = \varepsilon_0 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \vec{E}(\omega) \quad (2.24)$$

A polarização total nesta frequência é dada pela soma das polarizações linear e não-linear

$$\vec{P}^{total}(\omega) = \varepsilon_0 \{ \chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega) |E(\omega)|^2 \vec{E}(\omega) \} \quad (2.25)$$

Neste caso, a partir da equação 2.25, temos que a susceptibilidade do material é uma função do campo elétrico incidente

$$\chi_{ef}(\omega) = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}(\omega) |E(\omega)|^2 \quad (2.26)$$

Deste modo, o índice de refração do material, conforme visto na 2.16, fica

$$n^2 = 1 + \chi_{ef}. \quad (2.27)$$

Substituindo a equação 2.26 na equação 2.27 temos

$$n^2(E) = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}(\omega) |E(\omega)|^2. \quad (2.28)$$

Sendo $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$ a equação 2.28 torna-se:

$$n^2(E) = n_0^2 + 3\chi^{(3)}(\omega)|E(\omega)|^2. \quad (2.29)$$

Podemos também expressar o índice de refração total em função da intensidade luminosa. Neste caso, devemos lembrar que [19] $I = \frac{\varepsilon_0 n_0 c}{2} |E(\omega)|^2$, logo

$$n^2(I) = n_0^2 + \chi^{(3)} \frac{3}{n_0^2 \varepsilon_0 c} I. \quad (2.30)$$

Considerando que $\chi^{(3)}(\omega)|E(\omega)|^2 \ll n_0$, podemos aproximar n na equação 2.29 por

$$n(I) \cong n_0 + n_2 I, \quad (2.31)$$

com

$$n_2 = \frac{3}{n_0^2 \varepsilon_0 c} \chi^{(3)}(\omega), \quad (2.32)$$

onde n_0 é o índice de refração linear e n_2 é conhecido como índice de refração não-linear, embora n_2 não seja um índice de refração adimensional.

Como em um material absorvente, o índice de refração é um número complexo, de modo que temos a atenuação do campo durante sua propagação

no material, em que o coeficiente de absorção será

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I, \quad (2.33)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear e β é o coeficiente de absorção não-linear.

2.2.3 Birrefringência

Materiais birrefringentes são aqueles que apresentam anisotropia dielétrica, ou seja, o material apresenta propriedades ópticas diferentes de acordo com a direção do campo $\vec{E}$ da onda propagante. Estes materiais apresentam polarizabilidades diferentes em direções diferentes. Podemos representar este conceito através de um sistema mecânico massa-mola, figura 2.2, onde a nuvem eletrônica está presa ao núcleo por várias molas, e estas molas têm constantes elásticas diferentes. Consideremos que o material estudado seja

Figura 2.2: **Representação de um modelo mecânico para um sistema atômico, representando um átomo que compõe um meio birrefringente. As molas em diferentes direções possuem constantes elásticas diferentes.**

homogêneo, dielétrico ($\sigma = 0$), magneticamente isotrópico e eletricamente anisotrópico. Neste caso, apenas o campo elétrico da onda pode provocar excitação do meio, e esta excitação depende da direção de $\vec{E}$. O deslocamento provocado pela excitação da nuvem eletrônica, relação 2.6, é dado por uma combinação linear de todas as componentes do campo elétrico:

$$D_k = \sum_l \varepsilon_{kl} E_l \quad (2.34)$$

onde k e l representam as três coordenadas espaciais x , y e z .

A densidade de energia elétrica associada aos campos $\vec{E}$ e $\vec{D}$ é dada por [2]:

$$w_e = \frac{1}{8\pi} \vec{E} \cdot \vec{D}. \quad (2.35)$$

Usando a equação 2.34, podemos escrever a densidade de energia elétrica como:

$$w_e = \frac{1}{8\pi} (\varepsilon_{xx} E_x^2 + \varepsilon_{yy} E_y^2 + \varepsilon_{zz} E_z^2 + 2\varepsilon_{yz} E_y E_z + 2\varepsilon_{xz} E_x E_z + 2\varepsilon_{xy} E_x E_y). \quad (2.36)$$

Diagonalizando o tensor dielétrico de forma a escolher um sistema apropriado de eixos de referência no material, podemos escrever a expressão 2.36 da seguinte forma:

$$w_e = \frac{1}{8\pi} (\varepsilon_x E_x^2 + \varepsilon_y E_y^2 + \varepsilon_z E_z^2), \quad (2.37)$$

agora os símbolos x , y e z se referem aos novos eixos.

O vetor deslocamento elétrico, em termos do tensor dielétrico diagonalizado, fica:

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{vmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

A partir das equações 2.37 e 2.38, podemos obter a densidade de energia elétrica relacionada à equação de um elipsóide como:

$$w_e = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{D_x^2}{\varepsilon_x} + \frac{D_y^2}{\varepsilon_y} + \frac{D_z^2}{\varepsilon_z} \right), \quad (2.39)$$

onde ε_x , ε_y e ε_z são as constantes elétricas principais. A equação 2.39 representa um elipsóide chamado de indicatriz óptica [2], e que está representado na figura 2.3. Através da equação 2.39 e da figura 2.3, podemos ver que a direção de $\vec{D}$ será diferente da de $\vec{E}$, a menos que $\vec{E}$ tenha a mesma direção de um dos eixos principais, ou que as constantes dielétricas principais sejam todas iguais ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z$). Neste último caso, o material não será birrefringente e a elipse se reduz a uma esfera.

Conforme observamos através das equações 2.8 e 2.9, uma onda eletromagnética, monocromática, com frequência angular $\omega = 2\pi\nu$, propagando-se com velocidade de fase $\vec{v}_p = \frac{c}{n}\hat{s}$, pode ser escrita como proporcional a $[i\omega \left(\frac{n}{c}(\vec{r} \cdot \hat{s}) - t \right)]$. Da mesma forma, para uma onda plana monocromática, o operador $\frac{\partial}{\partial t}$ e ∇ , nas equações 2.2 e 2.3, podem ser substituídos por $-(i\omega)$

e $-(i\omega n/c)\hat{s}$, respectivamente. Neste caso obtemos:

$$\vec{D} = -n\hat{s} \times \vec{H} \quad (2.40)$$

$$\vec{H} = \frac{n}{\mu} \hat{s} \times \vec{E}. \quad (2.41)$$

Eliminando $\vec{H}$ das equações 2.40 e 2.41, e usando a identidade vetorial $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$ temos:

$$\vec{D} = -\frac{n^2}{\mu} \hat{s} \times (\hat{s} \times \vec{E}) = \frac{n^2}{\mu} \left[\vec{E} - \hat{s}(\hat{s} \cdot \vec{E}) \right]. \quad (2.42)$$

Substituindo $\vec{D}$ diagonalizado, relação 2.38, na equação 2.42 obtemos:

$$\mu \varepsilon_k E_k = n^2 \left[E_k - s_k (\vec{E} \cdot \hat{s}) \right] \quad (k = x, y, z); \quad (2.43)$$

Figura 2.3: **Representação da indicatriz óptica, onde $\vec{D}_e$ e $\vec{D}_o$ são os vetores deslocamento extraordinário e ordinário, respectivamente.**

resolvendo-a para E_k temos:

$$E_k = \frac{n^2 s_k (\vec{E} \cdot \hat{s})}{n^2 - \mu \varepsilon_k}; \quad (2.44)$$

Multiplicando a equação 2.44 por um fator comum $\vec{E} \cdot \hat{s}$ e somando sobre todos os s_k , para $k = x, y, z$ podemos escrever:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{s_x^2}{n^2 - \mu \varepsilon_x} + \frac{s_y^2}{n^2 - \mu \varepsilon_y} + \frac{s_z^2}{n^2 - \mu \varepsilon_z}. \quad (2.45)$$

Podemos escrever a equação 2.45 em termos da velocidade de fase $v_p = \frac{c}{n}$ e da velocidade de propagação da onda $v_k = c\sqrt{\mu \varepsilon_k}$, para $k = x, y, z$, obtendo

$$\frac{s_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{s_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{s_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0. \quad (2.46)$$

A equação 2.46 é conhecida como equação de FRESNEL [2, 20]. Esta é uma equação quadrática em v_p^2 . Temos duas soluções $\pm v_p'$ e $\pm v_p''$ (os sinais $\pm$ correspondem à propagação da onda também no sentido reverso). As duas soluções indicam duas ondas propagando-se independentemente no meio. Com estas duas soluções, a equação 2.45 escrita em termos de v_p e v_k , pode ser relacionada através da relação 2.38, com o vetor deslocamento $\vec{D}$. Com o auxílio das equações 2.40 e 2.41 é possível encontrar as direções de $\vec{H}$ e $\vec{D}$, obtendo como resultado a propagação de duas ondas planas, linearmente polarizadas, com velocidades diferentes.

Existem dois tipos de materiais que exibem birrefringência: os uniaxiais e os biaxiais. Nos materiais biaxiais, os três eixos principais do vetor desloca-

mento são diferentes ($\varepsilon_x \neq \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$). Neste caso, o material possui dois eixos ópticos. Nos uniaxiais, dois dos três eixos principais do vetor deslocamento são iguais, enquanto o terceiro é diferente (tomando z como o eixo óptico temos $\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$).

O cristal líquido que estudamos apresenta birrefringência óptica, e possui apenas um eixo óptico. Neste caso, podemos escrever a equação de FRESNEL (2.46), substituindo $v_x = v_y$ por v_o e v_z por v_e , como:

$$(v_p^2 - v_o^2) [(s_x^2 + s_y^2) (v_p^2 - v_e^2) + s_z^2 (v_p^2 - v_o^2)] = 0. \quad (2.47)$$

Tomemos θ como sendo o ângulo entre o eixo óptico (eixo z) e a direção de propagação da onda $\hat{s}$. Neste caso, a equação 2.47, se torna:

$$(v_p^2 - v_o^2) [(v_p^2 - v_e^2) \sin^2 \theta + (v_p^2 - v_o^2) \cos^2 \theta] = 0 \quad (2.48)$$

e as duas raízes desta equação (v_p' e v_p'') são:

$$v_p'^2 = v_o^2 \quad \text{e} \quad v_p''^2 = v_o^2 \cos^2 \theta + v_e^2 \sin^2 \theta. \quad (2.49)$$

As equações 2.49 representam duas superfícies, uma esférica com raio $v_p' = v_o$ e outra elipsoidal. Quando a superfície elipsoidal apresenta o raio com v_o maior do que o raio com v_e , o material é uniaxial positivo; e quando o raio com v_o é menor do que o raio com v_e , o material é uniaxial negativo. A figura 2.4 representa as equações 2.49 para dois meios, um uniaxial positivo e outro uniaxial negativo.

2.2.4 Reorientação Molecular

Substâncias líquidas compostas por moléculas alongadas, como alguns tipos de CL, exibem polarizabilidade anisotrópica da mesma forma como em um cristal sólido. Mas nas substâncias líquidas, as moléculas tem maior facilidade para se movimentar. Por este motivo, temos um grande efeito não-linear devido à mudança da conformação geométrica destas moléculas em relação ao campo incidente. Quando um feixe de luz interage com estas moléculas, o campo elétrico da luz induz um momento de dipolo que, por sua vez, faz com que as moléculas sofram um torque, tendendo orientá-las na direção do campo elétrico da onda incidente, ou reorientá-las caso já tenham uma orientação pré-definida diferente da orientação do campo elétrico da luz. Este realinhamento irá mudar o índice de refração e a absorção do material, além de induzir birrefringência caso o material seja isotrópico. Neste caso, quanto maior a intensidade do campo incidente, maior será o torque induzido nas moléculas. Logo, o índice de refração e a absorção da substância serão funções da intensidade da luz incidente.

Figura 2.4: Representação das superfícies de velocidade de fase para um meio uniaxial positivo (a) e outro negativo (b).

Consideremos uma molécula de formato alongado, de simetria cilíndrica, em cuja direção mais longa a polarizabilidade é maior, veja figura 2.5. A polarizabilidade da molécula relaciona o dipolo induzido com o campo elétrico presente. Neste caso, a polarização da substância escrita em termos dos eixos principais, cujo campo elétrico da luz incidente esteja na direção $\hat{x}$, será dada por [19, 21, 22]

$$P_x = P_2 \cos \theta + P_1 \sin \theta, \quad (2.50)$$

com

$$P_1 = \alpha_1 E_1 \quad (2.51)$$

$$P_2 = \alpha_2 E_2, \quad (2.52)$$

onde α_1 e α_2 são as polarizabilidades transversal e longitudinal respectivamente, e θ é o ângulo entre $\vec{E}$ e o eixo da molécula.

As moléculas tenderão a se alinharem com o campo da luz incidente, diminuindo sua energia para a posição de energia potencial mínima [18],

$$U = -\frac{1}{2}\alpha_1 E^2 - \frac{1}{2}(\alpha_2 - \alpha_1)E^2 \cos^2 \theta. \quad (2.53)$$

Conforme equação 2.27, o índice de refração será dado por:

$$n^2 = 1 + \chi = 1 + \frac{N\langle\alpha\rangle}{\varepsilon_0}, \quad (2.54)$$

onde N é a densidade numérica de moléculas e $\langle\alpha\rangle$ é o valor da polarizabi-

lidade induzida pela radiação incidente. A energia potencial média é dada por $\langle U \rangle = -\frac{1}{2}|E|^2\langle\alpha\rangle$, onde

$$\langle\alpha\rangle = \alpha_2\langle\cos^2\theta\rangle + \alpha_1\langle\sin^2\theta\rangle = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1)\langle\cos^2\theta\rangle. \quad (2.55)$$

No equilíbrio térmico, o valor de $\cos^2\theta$ é denotado por $\langle\cos^2\theta\rangle$, dado em termos da distribuição de BOLTZMANN. Neste caso, pode ser mostrado que o índice de refração não-linear, provocado pelo campo eletromagnético de um feixe de luz incidente, monocromático e linearmente polarizado devido a reorientação das moléculas, será dado por [18, 23]:

$$n_2 = \frac{16\pi^2 N}{45n_0^2\epsilon_0^2 c} \left(\frac{n_0^2 + 2}{3}\right)^4 \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)^2}{kT}, \quad (2.56)$$

onde k é a constante de BOLTZMANN e T é a temperatura da substância.

Figura 2.5: Representação de moléculas alongadas. (a) Polarizabilidades longitudinal e transversal. (b) Polarização induzida por um campo elétrico E_x .

Capítulo 3

A Técnica de Varredura z

Uma importante ferramenta utilizada para estudos de não-linearidades ópticas é a técnica de varredura z (*z-scan*). Esta técnica foi proposta por M. SHEIK-BAHAE e colaboradores em 1989 [11] com o propósito de medir o sinal e a magnitude do índice de refração não-linear (n_2). Mais tarde, em 1990, a técnica também foi usada para medir o coeficiente de absorção não-linear (β) [12]. Desde então esta técnica vem sendo cada vez mais usada, obtendo assim informações a respeito das estruturas atômicas e moleculares de determinados materiais, que exibem não-linearidades ópticas, como alguns tipos de cristais sólidos e fluidos complexos (cristais líquidos).

Essa técnica apresenta grande simplicidade na realização das experiências e com grande precisão nas medidas, sem a necessidade de grandes investimentos, fato este que tem levado muitos cientistas a usá-la. No nosso caso, usamos a técnica de varredura z para estudar um cristal líquido na fase nemática e dopado com um corante.

Apresentamos neste Capítulo a descrição da técnica de varredura z de transmissão, para efetuarmos medidas do índice de refração e do coeficiente de absorção, ambos não-lineares. Um outro tipo de técnica de varredura z , que não apresentaremos aqui e que também pode ser usada para estudar os cristais líquidos, é a varredura z por reflexão. Esta última foi tema de dissertação referenciada neste trabalho [23].

3.1 Índice de Refração Não-Linear

A técnica de varredura z , figura 3.1, consiste na incidência de um feixe laser, cujo perfil de intensidade deve ser gaussiano, através de uma lente convergente, a qual focaliza o feixe no ponto $z = 0$. A amostra, que apresenta propriedades ópticas não-lineares, é movimentada ao longo do feixe na direção z , transitando próximo ao ponto focal da lente. O feixe, após interagir com o meio não-linear, incide sobre uma íris, a qual permite a passagem apenas de uma porção do feixe, correspondente à região central de seu perfil. A intensidade do feixe que atravessa a íris é então medida por um sensor óptico em função do deslocamento z da amostra.

O índice de refração total dos materiais pode ser descrito através da equação 2.31

$$n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (3.1)$$

onde n_0 é o índice de refração linear e n_2 é o índice de refração não-linear. Como podemos ver através da equação 3.1, o índice de refração total $n(I)$ é

uma função da intensidade de luz que interage com o meio em estudo. Neste caso, quando incidimos um feixe de luz com perfil de intensidade variável, no nosso caso um laser de perfil gaussiano, (no material em estudo), ele deverá apresentar também uma variação do índice de refração na região de interação. Neste caso, a propagação da luz terá velocidades diferentes na região da amostra que é atravessada pela luz, e esta região se comportará como uma lente. Dependendo do material, o índice de refração não-linear n_2 pode ser positivo ou negativo. De acordo com a equação 3.1, caso seja positivo, o índice de refração total aumenta e, se for negativo, diminui com a intensidade da luz incidente. Sendo assim, a “lente” induzida será convergente se n_2 for positivo e divergente se n_2 for negativo.

Usando a técnica de varredura z [11, 12], o objeto em estudo é transladado ao longo do feixe, direção z , próximo à cintura do feixe (*beam waist*). A medida em que a amostra vai se aproximando do foco da lente, o diâmetro do perfil do laser diminui e como consequência a intensidade do feixe que interage com a amostra aumenta e vice versa. Quando a intensidade do

Figura 3.1: Esquema básico de uma experiência de varredura z de transmissão, utilizada para medidas de n_2 . O monitoramento do sinal de varredura z, devido à distorção de fase provocada pela amostra no feixe, é feito através do detector PD.

feixe incidente aumenta, o índice de refração do material sofre uma variação na região de interação e se a intensidade diminuir, quando a amostra se afasta da cintura do feixe, a intensidade de interação diminuirá, ocorrendo novamente uma variação do índice de refração. Como o perfil do feixe é gaussiano a variação de intensidade será maior no centro do que nas bordas. Em resumo, é como se tivéssemos uma lente cuja distância focal variasse com a intensidade.

Na experiência de varredura z, quando a amostra é um material com n_2 positivo, ela irá se comportar como uma lente convergente. Se a amostra estiver longe da cintura do feixe, a intensidade de interação será mínima e neste caso a projeção do feixe na íris não sofrerá praticamente nenhuma alteração. À medida que a amostra é aproximada da cintura do feixe, a intensidade de interação aumenta e esta interação fará com que o feixe convirja ainda mais, ou seja, a cintura do feixe que antes estava localizada na posição $z = 0$, será localizada agora em uma posição $z < 0$ (figura 3.2) e a área da projeção do feixe na íris será maior. Neste caso, haverá uma potência de luz menor no orifício da íris e que será monitorada pelo detector **PD**. Logo após a posição $z = 0$, a amostra continuará a se comportar como uma lente convergente, mas agora a projeção do feixe sobre a íris terá sua área reduzida bruscamente, fazendo com que uma potência maior de luz atravesse a íris, sendo monitorado no detector **PD**, veja figura 3.3. À medida em que a amostra se afasta da posição $z = 0$ no sentido do detector, a intensidade de interação com a amostra irá diminuir fazendo com que a variação do índice de refração no perfil de interação do feixe se reduza.

Em materiais que apresentam índice de refração não-linear negativo, a resposta observada no detector **PD** é semelhante à descrita acima para materiais com n_2 positivo. A diferença é que para $n_2 < 0$, o material se comportará como uma lente divergente. Neste caso, quando a amostra estiver posicionada antes da cintura de feixe, a divergência provocada pela amostra fará com que a cintura do feixe que antes se localizava em $z = 0$ agora será localizada em uma posição $z > 0$. O resultado monitorado pelo detector será o inverso do caso anterior, quando a potência medida era máxima, agora é mínima e vice versa, figura 3.3.

A figura 3.3 mostra duas curvas que representam a variação de potência medida no detector **PD** para dois tipos de materiais com índice de refração não-linear em função da posição z . A curva contínua representa as medidas para materiais com n_2 negativo, e a curva tracejada para n_2 positivo.

Figura 3.2: Representação esquemática da ocorrência de autofocalização de um feixe laser gaussiano, devido aos efeitos não-lineares de um meio material cujo índice de refração não-linear (n_2) é positivo.

A partir da equação 3.1 observamos que o índice de refração total n é uma função da intensidade I e que a intensidade de luz na região de interação com a amostra depende da posição z em que ela se encontra em relação a cintura do feixe. E como o feixe tem perfil gaussiano, a intensidade também depende da distância radial ρ em relação ao centro do feixe. O campo elétrico que descreve o feixe usado na experiência de varredura z é dado por [24, 17]

$$E(\rho, z) = E_0 \frac{q_0}{q(z)} \exp\left(\frac{-ik\rho^2}{2q(z)} - ikz\right), \quad (3.2)$$

Figura 3.3: Curvas que representam a resposta de varredura z monitoradas no detector PD. A linha contínua representa a curva de resposta para materiais com $n_2 < 0$ e a linha tracejada para materiais com $n_2 > 0$.

onde $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$ é o número de onda (λ é o comprimento de onda no vácuo), $q_0 = i\frac{\pi w_0^2 n}{\lambda}$ é uma constante complexa e $q(z)$ também é uma função complexa sendo que

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i\frac{\lambda}{\pi w^2(z)}. \quad (3.3)$$

Na equação 3.3, o termo $R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda dado por

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right], \quad (3.4)$$

com $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ sendo o comprimento de RAYLENGH¹ e $w(z)$ o raio do feixe, cujo comprimento radial define a região onde a amplitude do campo elétrico cai a $1/e$ da cintura. Tal raio é dado por

$$w^2 = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right].$$

A partir do quadrado do módulo do campo elétrico (equação 3.2), obtemos a intensidade do feixe:

$$I(\rho, z) = I_0 \frac{1}{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2} \exp \left(\frac{-2\rho^2}{w^2(z)} \right), \quad (3.5)$$

onde I_0 é o valor máximo da intensidade. Podemos observar na equação 3.5, no centro do perfil ($\rho = 0$) e na cintura ($z = 0$) do feixe a intensidade será

¹Comprimento de RAYLENGH é a distância entre a cintura do feixe até a posição onde o raio do feixe vai a $\sqrt{2}$ do raio da cintura. Detalhes são fornecidos no apêndice B.

máxima.

Consideramos agora que a amostra tenha uma espessura $L \ll z_0$. Nestas condições podemos desprezar a variação do raio do feixe no interior da amostra. Ao se propagar no interior da amostra, a frente de onda sofre uma variação de fase (avanço ou atraso) provocado pela amostra. Esta variação de fase é devida à variação do índice de refração provocado pelo próprio feixe incidente. Neste caso, para uma amostra de espessura dz' a distorção de fase $\Delta\phi$ será relacionada por [12]

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I) k. \quad (3.6)$$

Temos também uma variação na amplitude da onda devido à absorção da amostra e que resultará em variação de intensidade do feixe devido à sua interação com a amostra. Esta variação de intensidade é dada por [12]

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I) I, \quad (3.7)$$

onde $\alpha(I)$ é o coeficiente de absorção no qual, de um modo geral, estão incluídos os termos lineares e não-lineares da absorção.

Desprezando o termo não-linear da absorção e considerando que a divergência do feixe gaussiano no interior da amostra é nula, as equações 3.6 e 3.7 podem ser resolvidas resultando na distorção de fase na superfície de saída da amostra, que será diferente ao longo do perfil do feixe (posição ρ) na saída e dependerá da posição z da amostra. Esta distorção de fase é escrita

como

$$\Delta\phi(\rho, z) = \frac{\Delta\Phi_0}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \exp\left(-\frac{2\rho^2}{\omega^2(z)}\right), \quad (3.8)$$

onde

$$\Delta\Phi_0 = k L_{ef} I_0 n_2 \quad (3.9)$$

é a distorção de fase no centro da amostra onde a intensidade é máxima ², $L_{ef} = \frac{1-e^{-\alpha L}}{\alpha}$ é a espessura efetiva da amostra, onde α é o coeficiente de absorção linear e L a espessura da amostra.

Após passar pela amostra o feixe terá sofrido uma distorção de fase e aplicando esta distorção ao feixe transmitido teremos

$$E_t(\rho, z) = E(\rho, z)\gamma e^{i\Delta\phi(\rho, z)}, \quad (3.10)$$

onde γ representa as perdas de amplitude do campo devido a reflexão na superfície e a atenuação do feixe pela absorção linear.

Após o feixe ser transmitido pela amostra, podemos aplicar o princípio de HUYGENS ³ e propagar o feixe até um anteparo. Deste modo, podemos expressar o feixe após ele ser transmitido pela amostra, através de uma soma

²Devemos lembrar que levando-se em conta as perdas de intensidade por reflexão, podemos escrever [2] $I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2} \frac{(n_0-1)^2}{(n_0+1)^2}$.

³O princípio de HUYGENS diz que [34]: “Cada ponto de uma frente de onda pode ser tratado como a superfície de uma ondulação esférica chamada de **ondulação secundária** ou **ondulação** de HUYGENS. O envelope destas ondulações, um a um, é construído encontrando a tangente das ondulações. O envelope é considerado como sendo uma nova posição da frente de onda.”

de feixes gaussianos como

$$E_t(\rho, z) = E_0 \gamma e^{-ikz} \frac{q_0}{q(z)} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{i\Delta\phi_0}{1 + (z/z_0)^2} \right]^m \frac{1}{m!} \exp \left(-i \frac{k\rho^2}{2q(z)} - \frac{2\rho^2 m}{w^2(z)} \right) \quad (3.11)$$

Propagando o feixe a um campo distante, onde é posto um anteparo a uma distância d da cintura do feixe, o campo elétrico (E_d) será dado por

$$E_d(\rho, z) = \frac{E_0 \gamma e^{-ikd}}{1 + \frac{iz}{z_0}} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{i\Delta\phi_0}{1 + (z/z_0)^2} \right]^m \frac{1}{m! G_m} \exp \left(-i \frac{k\rho^2}{2q'_m} \right) \quad (3.12)$$

onde os termos da somatória são dados por

$$\frac{1}{q'_m} = \frac{1 - g(z)/|G_m|^2}{d - z} - i \frac{1}{d_m |G_m|^2}, \quad (3.13)$$

$$g(z) = i + \frac{d - z}{R(z)}, \quad (3.14)$$

$$d_m = \frac{\pi\omega^2(z)}{\gamma(2m + 1)}, \quad (3.15)$$

$$G_m = g(z) - i \frac{(d - z)}{d_m}. \quad (3.16)$$

A potência de luz que passa através do orifício da íris e que é monitorada pelo detector será dada pela integral da intensidade no orifício da íris. Na potência monitorada pelo detector, além das informações a respeito da distorção de fase, estão também contidas as perdas por reflexão e por absorção não-linear. Como estamos interessados apenas nas informações devido à distorção de fase, normalizamos o sinal do detector após a abertura pelo sinal total transmitido pela amostra [12].

A transmitância normalizada é dada por

$$T(z) = \frac{2\pi \int_0^{\rho_a} |E_d(\rho, z)|^2 \rho d\rho}{SP}, \quad (3.17)$$

onde $S = 1 - \exp\left(-\frac{2\rho_a^2}{w_a^2}\right)$ é a transmitância linear da abertura da íris, em que ρ_a é o raio do orifício, w_a é o raio do feixe na íris e $P = \frac{\pi w_0^2 I_0}{2}$ é a potência total incidente na amostra.

A equação 3.17 resulta na curva típica de varredura z e, através do ajuste desta podemos expressar os resultados experimentais, encontrando o valor de n_2 .

Podemos encontrar ainda uma forma mais simples para a equação 3.17 fazendo algumas aproximações. Para uma variação de fase pequena, $\Delta\phi \ll 1$, podemos considerar apenas os dois primeiros termos da somatória da equação 3.12 e considerando ainda que a íris se posicione a uma distância $d \gg z_0$, de forma que o diâmetro do orifício da íris seja desprezível comparado com o diâmetro do feixe naquela posição ($\rho \ll w_a$), teremos $S \cong 0$. Com estas considerações a equação 3.17 se reduz a [12]:

$$T(z) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (3.18)$$

onde $x = \frac{z}{z_0}$.

Através da equação 3.18 podemos obter a distância aproximada entre o pico e o vale da curva de varredura z

$$\Delta Z_{pv} \cong 1,7z_0 \quad (3.19)$$

e a amplitude da curva de varredura z

$$\Delta T_{pv} \cong 0,406|\Delta\Phi_0|. \quad (3.20)$$

A figura 3.4 representa uma curva de varredura z mostrando as medidas de ΔZ_{pv} e ΔT_{pv} .

Figura 3.4: Representação da definição de ΔZ_{pv} e ΔT_{pv} . A curva foi simulada para um valor de $\Delta\Phi_0 = 0,03$.

Substituindo a equação 3.9 na equação 3.20, obtemos uma expressão sim-

ples e direta para calcularmos o índice de refração não-linear

$$n_2 = \frac{\Delta T_{pv} \lambda}{0,812\pi L_{ef} I_0}. \quad (3.21)$$

Podemos ver através da equação 3.21 que a intensidade I_0 é diretamente proporcional a amplitude da transmitância da curva de varredura z, ΔT_{pv} .

3.2 Absorção Não-Linear

Na Seção anterior apresentamos o modelo proposto por SHEIK-BAHAE e colaboradores, que descreve uma maneira simples e direta para se medir o índice de refração não-linear. Nesta Seção apresentaremos uma maneira também simples e direta para se obter o coeficiente de absorção não-linear β e que também foi proposto por SHEIK-BAHAE e colaboradores [11, 12].

Para efetuar a medida de absorção não-linear, usando a técnica de varredura z, é usada uma montagem semelhante à descrita na Seção anterior, figura 3.1, mas agora se retira a íris. A figura 3.5 representa a montagem para esta finalidade.

Sem a íris o detector irá medir toda a potência de luz que passa através da amostra. O coeficiente de absorção total pode ser escrito por meio da equação 2.33,

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta(I). \quad (3.22)$$

A variação da intensidade do feixe pode então ser escrita como

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I. \quad (3.23)$$

Como o feixe incidente tem perfil gaussiano, a equação B.7 do apêndice B nos dá a intensidade do feixe na região de interação com a amostra ao longo do eixo z . Tomando as equações 3.22 e 3.23 podemos obter a intensidade transmitida pela amostra em função da posição da amostra em relação à cintura do feixe (z) e da distância radial em relação ao centro do feixe (ρ) [12]:

$$I_t(\rho, z) = \frac{I(\rho, z)e^{-\alpha L}}{1 + \beta I(\rho, z)L_{ef}}. \quad (3.24)$$

Podemos escrever a transmitância normalizada como a integração da intensidade total transmitida pela amostra, normalizada pela parte linear:

$$T_a(z) = \frac{4\pi \int_0^\infty I_t(\rho, z)\rho d\rho}{4\pi \int_0^\infty I(\rho, z)\rho d\rho}. \quad (3.25)$$

Note que a equação 3.25 é similar a equação 3.17 para $S = 1$.

Figura 3.5: Esquema básico da experiência de varredura z , utilizada para medida do coeficiente de absorção não-linear β .

Resolvendo a equação 3.25 podemos chegar ao seguinte resultado

$$T_a(z) = \frac{\ln[1 + f_0(z)]}{f_0(z)}, \quad (3.26)$$

onde

$$f_0(z) = \frac{\beta I_0 L_{ef}}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}.$$

A curva que representa a resposta de varredura z , dada pela equação 3.26 é mostrada na figura 3.6. A curva contínua representa uma absorção não-linear (β) negativa e a curva tracejada representa β positivo.

Para pequenas variações do coeficiente de absorção da amostra, podemos reduzir a equação 3.26 a um desenvolvimento em primeira ordem, obtendo assim

$$T_a(z) = 1 - \frac{1}{2} \frac{\beta I_0 L_{ef}}{1 + (z/z_0)^2}. \quad (3.27)$$

A partir desta equação podemos fazer o ajuste da curva teórica aos resultados das medidas experimentais, obtendo assim o valor de β .

Figura 3.6: Representação teórica de duas curvas de varredura z , representando a absorção não-linear. A curva contínua representa β negativo e a curva tracejada representa β positivo.

Capítulo 4

Fluidos Complexos

São encontradas na natureza substâncias que apresentam estados (ou fases) que não são líquidos isotrópicos, sólidos cristalinos e nem gases. Estas substâncias apresentam fases bem definidas que dependem de sua composição e das condições em que se encontram. Algumas das fases apresentadas por estas substâncias são: plasma, estado granular e os cristais líquidos.

O nosso interesse são as substâncias mesogênicas¹ que apresentam fases de cristais líquidos, ou melhor, os próprios cristais líquidos. Estas fases geralmente surgem entre o intervalo em que a substância passa por uma transição sólido $\rightleftharpoons$ líquido, por isso também é conhecida por fase mesomórfica². Neste intervalo, entre o sólido e o líquido, estas substâncias apresentam tanto características de sólidos cristalinos como de líquidos isotrópicos.

Estas substâncias, quando estão na fase mesomórfica, são classificadas como: cristais líquidos **termotrópicos** ou **liotrópicos**. Nos cristais líquidos

¹que apresentam fases intermediárias

²fase intermediária.

termotrópicos, o parâmetro relevante para que ocorra transição de fase é a temperatura, enquanto que nos cristais líquidos liotrópicos o parâmetro relevante é a concentração relativa de uma dada substância e/ou a temperatura.

4.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são geralmente formados por moléculas alongadas (em forma de bastão) ou por moléculas discóticas (em forma de discos). As moléculas alongadas possuem uma geometria cujo eixo de simetria se orienta segundo uma direção espacial. As discóticas são em geral constituídas por um centro de anéis aromáticos adjacentes e que apresentam um arranjo geométrico seguindo uma configuração colunar bidimensional, ou seja, moléculas empilhadas formando colunas.

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser constituídos por componentes puros ou a partir da mistura de várias substâncias mesogênicas. Estas misturas têm por objetivo modificar algumas propriedades físicas do composto como a viscosidade e a temperatura de transição de fase, com a finalidade de adequá-las a um dado uso específico.

A classificação das mesofases, no caso dos termotrópicos, baseada em sua simetria, foi proposta por G. FRIEDEL em 1992 [25]. Tal classificação é dividida em três fases: nemática, colestérica e esmética.

Na fase nemática uniaxial, as moléculas que a compõe geralmente possuem forma alongada e são caracterizadas por estarem dispostas no espaço com ordem posicional do tipo líquida isotrópica, mas apresentando ordem

orientacional de longo alcance. Neste caso, as moléculas tendem a ficar, em média, paralelas a um eixo comum representado por um vetor unitário $\hat{n}$. A figura 4.1 a representa a configuração geométrica das moléculas que compõem um cristal líquido na fase nemática uniaxial.

Os colestéricos, assim como os nemáticos, não apresentam ordem posicional de longo alcance, mas apresentam ordem orientacional. Localmente os colestéricos se assemelham aos nemáticos, a diferença é que a ordem orientacional, em uma escala maior, varia seguindo uma conformação helicoidal. Por isso eles também são chamados de nemáticos quirais. A figura 4.1 b representa a configuração geométrica de um colestérico.

A fase esmética é caracterizada por apresentar uma distribuição espacial com ordem superior à dos nemáticos e dos colestéricos. As moléculas são distribuídas em camadas com um espaçamento bem definido. No entanto, apesar das camadas possuírem uma grande regularidade entre si, não há uma regularidade no posicionamento das moléculas em cada camada. As substâncias que apresentam a fase esmética são divididas em pelo menos nove subfases, designadas por esméticos A, B, C..., I, seguindo a ordem cronológica de sua descoberta. A figuras 4.1 c representa a configuração geométrica do esmético tipo A. As moléculas dos esméticos tipo A são posicionadas perpendicularmente à superfície. Sendo assim, os esméticos tipo A são opticamente uniaxiais.

4.2 Transição de FRÉEDERICKSZ

Foi observado pela primeira vez, em 1927, por FRÉEDERICKSZ [25, 26, 27] que as propriedades ópticas de uma amostra do cristal líquido nemático, confinados em um porta-amostra sofria uma brusca variação orientacional quando um campo externo aplicado excedia um certo valor.

Consideramos uma amostra de cristal líquido termotrópico na fase nemática. O meio nemático está confinado entre duas superfícies e alinhado homeotropicamente devido ao ancoramento nas superfícies, (figura 4.2 a). É aplicado, então, um campo magnético $\vec{H}$, de intensidade controlada que tem sua intensidade elevada até um valor necessário para que as moléculas comecem a se alinhar com o campo, ou melhor, até que ocorra a transição de FRÉEDERICKSZ, (figura 4.2 b). O campo necessário para que ocorra tal

Figura 4.1: Configurações das principais fases dos cristais líquidos. (a) Representação da fase nemática uniaxial. (b) Representação da fase colestérica. (c) Representação da fase esméctica para esmécticos do tipo A.

transição é conhecido como limiar de FRÉEDERICKSZ. O efeito do limiar de FRÉEDERICKSZ também ocorre com a aplicação de um campo elétrico.

Figura 4.2: **Representação esquemática da transição de FRÉEDERICKSZ para uma amostra de CL na fase nemática.**

4.3 Torque Óptico

Quando uma amostra de cristal líquido (CL) é submetida a um campo eletromagnético, linearmente polarizado de um laser, este induz um momento de dipolo nas moléculas do CL. Além da indução de dipolo, o campo da luz incidente também induz um torque nos dipolos induzidos. Para os cristais líquidos uniaxiais, o torque provocado pela luz (torque óptico) faz com que as moléculas sofram uma reorientação. O torque que provoca esta reorientação pode ser escrito como [28, 29]:

$$\vec{\Gamma}^{opt} = \vec{P} \times \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_a (\hat{n} \cdot \vec{E}) (\hat{n} \times \vec{E}) \quad (4.1)$$

onde $\hat{n}$ é o eixo diretor das moléculas do CL, $\vec{E}$ é o campo elétrico da luz incidente, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\varepsilon_a = n_e^2 - n_o^2$ onde n_e e

n_o são os índices de refração extraordinário e ordinário respectivamente. Observamos, na equação 4.1, que o módulo do torque exercido pela luz sobre as moléculas de CL, será máximo quando o eixo diretor do CL estiver orientado a 45° em relação ao campo elétrico da luz incidente.

4.3.1 Torque do Corante

Em nosso trabalho adicionamos (dopamos) um tipo de corante a um cristal líquido em baixa concentração, provocando assim uma grande amplificação na não-linearidade óptica do cristal líquido. Podemos observar um efeito de amplificação na reorientação das moléculas do CL. Este aumento é devido à interação entre as moléculas de corante excitadas e o meio hospedeiro (moléculas do CL), que gera um “novo” torque óptico no sistema conforme proposto e demonstrado teoricamente por I. JÁNOSSY [7] [8] respectivamente, e investigado em outras publicações [9, 13, 14, 15, 30]. O torque induzido pelo corante sobre o CL é devido à interação do campo elétrico induzido nas moléculas do corante. Quando a onda eletromagnética da luz interage com o corante, esta faz com que a nuvem eletrônica das moléculas do corante sofra um deslocamento, induzindo assim momento de dipolo. Devemos lembrar que o campo elétrico da luz também induz momento de dipolo nas moléculas do CL. O torque Γ^{cor} induzido pelo corante é proporcional ao torque óptico, Γ^{opt} , podendo ser escrito como[7]:

$$\Gamma^{cor} = \eta \Gamma^{opt}, \quad (4.2)$$

onde η é uma característica apenas do corante e é denominado fator de amplificação do torque óptico. Desta forma, podemos escrever o torque total induzido pela luz sobre o sistema como a soma do torque óptico e do torque induzido pelo corante sobre o CL:

$$\Gamma_{tot} = \Gamma^{opt} + \Gamma^{cor} = (1 + \eta)\Gamma^{opt}. \quad (4.3)$$

Uma das formas de se observar este aumento é através da redução do limiar de transição de FRÉEDERICKSZ (sessão 4.2), que ocorre quando o filme nemático é iluminado pelo laser. Neste caso, o limiar para que ocorra reorientação é reduzido pela presença do corante.

Para estudarmos a influência da adição de corante no meio nemático, calculamos o fator de amplificação do torque η causado pela adição de corante, através da razão entre o torque total induzido na moléculas de CL, em uma amostra dopada e o torque induzido em uma amostra de CL sem dopagem

$$\frac{\Gamma_{tot}^{cor}}{\Gamma_{tot}^{hosp}} = \frac{(1 + \eta)\varepsilon_0\varepsilon_a \langle (\hat{n} \cdot \vec{E}^{cor})(\hat{n} \times \vec{E}^{cor}) \rangle}{\varepsilon_0\varepsilon_a \langle (\hat{n} \cdot \vec{E}^{hosp})(\hat{n} \times \vec{E}^{hosp}) \rangle}, \quad (4.4)$$

onde $\vec{E}^{cor}$ e $\vec{E}^{hosp}$ são os campos elétricos incidente na amostra dopada com o corante e sem dopagem, respectivamente. Estes campos devem ser sempre maiores do que o limiar de FRÉEDERICKSZ. Como as direções do campo elétrico $\vec{E}$ e do eixo diretor do CL $\hat{n}$ são iguais para as duas situações (com e sem corante) e considerando que: $\langle \vec{E}^2 \rangle \approx I_0 \approx \frac{2P}{\pi\omega_0^2}$, a equação 4.4 pode ser

escrita como:

$$\frac{\Gamma_{tot}^{cor}}{\Gamma_{tot}^{hosp}} = \frac{(1 + \eta)P^{cor}}{P^{hosp}} \quad (4.5)$$

onde P^{cor} e P^{hosp} são as potências de luz incidente na amostra dopada e sem dopagem, respectivamente.

4.3.2 Metodologia da medida do Fator de Amplificação η

Apresentamos nesta Seção uma maneira para se medir o fator de amplificação do torque óptico η , a partir dos resultados obtidos com o experimento de varredura z . Outros métodos também podem ser usados para se medir η , como o usado por JÁNOSSY [9].

Podemos verificar no Apêndice A, equação A.19, que a distorção de fase provocada no campo eletromagnético da luz incidente $\Delta\Phi_0$ é diretamente proporcional à distorção do eixo diretor $\Delta\varphi$ que, por sua vez, é diretamente proporcional à amplitude normalizada da curva de varredura z (ΔT_{pv}), equação 3.21. Como a distorção sofrida pelo CL ($\Delta\varphi$) é diretamente proporcional ao módulo do torque, podemos dizer que a razão entre o torque sofrido pelo CL com e sem corante é igual à razão entre as amplitudes das curvas de varredura z da amostra com e sem corante. Sendo assim, podemos reescrever a equação 4.5 como

$$\frac{\Delta T_{pv}^{cor}}{\Delta T_{pv}^{hosp}} = \frac{(1 + \eta)P^{cor}}{P^{hosp}}, \quad (4.6)$$

onde ΔT_{pv}^{cor} e ΔT_{pv}^{hosp} são as amplitudes das curvas de varredura z para a

amostra dopada com corante e sem dopante respectivamente e P^{cor} e P^{hosp} são as potências incidente nas amostras dopadas com corante e sem dopagem, respectivamente. Resolvendo a equação acima para η temos

$$\eta = \frac{\Delta T_{pv}^{cor} P^{hosp}}{P^{cor} \Delta T_{pv}^{hosp}} - 1. \quad (4.7)$$

Considerando a atenuação do feixe dentro da amostra dopada com corante, substituímos P^{cor} pela potência média na amostra dopada dada por

$$P_{med}^{cor} = P_{cor} \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha L}, \quad (4.8)$$

onde L é a espessura da amostra. Neste caso, o fator de amplificação η pode ser escrito como

$$\eta = \frac{\Delta T_{pv}^{cor} P^{hosp}}{P_{med}^{cor} \Delta T_{pv}^{hosp}} - 1. \quad (4.9)$$

Através desta equação obtemos o valor de η a partir das curvas de varredura, z para uma amostra dopada com corante e outra amostra sem dopagem.

É importante lembrar que a amplitude da curva de varredura z (ΔT_{pv}), usada aqui para verificar a influência do corante na reorientação das moléculas do CL, deve ser devida apenas ao efeito de reorientação molecular. Como na maioria dos casos as amostras apresentam não-linearidades ópticas devidas a outros efeitos, obtemos duas curvas de varredura z , aplicando uma diferença de potencial na amostra e a outra não. A seguir calculamos a diferença entre estas duas curvas e, a partir desta diferença, é que obtemos ΔT_{pv} devido

apenas à reorientação do CL [13]. Mais detalhes a respeito da diferença de potencial aplicada nas amostras são apresentados na Seção 7.2.

Substituindo a equação 3.21 na equação 4.7, podemos escrever o fator de amplificação η em função dos índices de refração não-linear das amostras dopadas com o corante e sem dopagem, n_2^{cor} e n_2^{hosp} , respectivamente como:

$$\eta = \frac{n_2^{cor} L_{ef}^{cor}}{n_2^{hosp} L_{ef}^{hosp}} - 1, \quad (4.10)$$

onde L_{ef}^{cor} e L_{ef}^{hosp} são as espessuras efetivas da amostra com e sem corante, respectivamente.