UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE
CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS
UTILIZANDO A TÉCNICA DE VARREDURA-Z

Sergio Leonardo Gómez

Tese de Doutorado
apresentada ao Instituto
de Física da Universidade
de São Paulo.

Banca Examinadora:

- Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (Orientador-USP)
- Profa. Dra. Carla Goldman (USP)
- Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio (USP-São Carlos)
- Prof. Dr. Antônio Carlos Bento (UEM)
- Prof. Dr. Daniel José Pusiol (UNC-Argentina)

SÃO PAULO

2000

Resumo

As propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos liotrópicos dopados com ferrofluido, na escala dos milissegundos, foi estudada mediante a técnica de varredura-z. Estas propriedades foram caracterizadas em diferentes mesofases em função da potência incidente, da quantidade de ferrofluido, da direção do diretor (fase nemática calamítica), da evolução temporal do sinal e da composição relativa das amostras. Propomos que a origem desta resposta óptica não-linear, na escala de tempo de milissegundos, é térmica. Os resultados experimentais foram analisados com base nos modelos de Sheik-Bahae e de Lente Térmica. O modelo de Sheik-Bahae permite obter o índice de refração não-linear n_2 , e o modelo de Lente Térmica a condutividade térmica k e o coeficiente termoótico dn/dT . É possível estabelecer uma relação entre ambos os modelos, a qual é verificada experimentalmente.

Da análise sobre o efeito do ferrofluido na resposta óptica não-linear dos liotrópicos, concluímos que este introduz uma pequena anisotropia na absorção óptica na presença de um campo magnético externo. Um possível mecanismo presente numa amostra ferro-liotrópica iluminada pelo laser é o denominado *hipertermia*.

O estudo da resposta óptica não-linear em amostras liotrópicas com diferentes concentrações relativas, num domínio nemático, à temperatura constante, mostra que é possível associar os comportamentos observados nos parâmetros k , dn/dT e n_2 , à variação da estrutura microscópica das micelas.

Abstract

Nonlinear optical properties of ferrofluid-doped lyotropic liquid crystals in the millisecond range were studied using the Z-Scan technique. These properties were characterized in different mesophases as function of the incident power of the laser, ferrofluid concentration, direction of the director (calamitic nematic mesophase), signal's temporal evolution and relative concentrations of the samples. We suggest that the lyotropic's nonlinear optical properties, in millisecond range, come from a thermal effect. The experimental data were analyzed using the Sheik-Bahae's model and the Thermal Lens model. The Sheik-Bahae's model allows to get the nonlinear refractive index n_2 and the Thermal Lens model gives the thermal conductivity k and the thermo-optic coefficient dn/dT . It is possible to set a relationship between Sheik-Bahae's model and Thermal Lens model that is experimentally verified.

Analyzing the influence of ferrofluid on the lyotropics's nonlinear optical response, we conclude that it introduces a small anisotropy in the optical absorption in the presence of an external magnetic field. A possible mechanism that could be present in the ferro-lyotropic sample illuminated by the laser beam is the *hyperthermia*.

The study of the nonlinear optical response of lyotropic samples with different concentrations, in a nematic domain, at constant temperature, shows that it is possible to relate the behaviors observed on k , dn/dT and n_2 to a change of microscopic structure of micelles.

Agradecimentos

Todo trabalho de tese, mais ainda tratando-se de um trabalho experimental, requer a participação de um número de pessoas. Este caso não é uma exceção. Uma tarefa difícil, porém é dar-lhes um lugar nesta lista de agradecimentos.

Em primeiro lugar gostaria agradecer ao prof. Antônio Martins Figueiredo Neto pela oportunidade de realizar meu doutorado no seu grupo e pela sua orientação.

Aos integrantes do grupo de Fluidos Complexos, sempre dispostos a colaborar comigo, e de onde ganhei bons amigos.

Ao Fábio Cuppo, pela parceria e amizade que iniciamos com este trabalho.

À secretária Rosana e a Renata pela inestimável assistência brindada.

Ao Odair e ao Eduardo pela ajuda no referente à parte eletrônica e técnica em geral.

À Rita, do Laboratório de Química, pela assistência no referente à preparação das amostras.

Aos colegas do grupo de Óptica Quântica e Não-Linear, em especial ao Marcelo Martinelli, pelos seus comentários, conselhos e ajuda oferecida nos mais diversos aspectos relacionados à técnica de varredura-z.

Aos técnicos Ângelo, Amarildo e ao pessoal da oficina mecânica central pela ajuda na fabricação e montagem de componentes mecânicos utilizados no trabalho.

Ao professor Mikiya Muramatsu por ter permitido o uso das instalações do laboratório de Óptica na etapa inicial deste trabalho.

Aos amigos do Instituto que fiz nestes anos.

Ao professor Silvio Canuto.

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

*A mi familia (padres, hermanos,
abuela,...) y a mi querida esposa
Rozane.*

Índice Geral

1	Introdução	1
1.1	Cristais Líquidos	5
1.2	Cristais Líquidos Liotrópicos	9
1.3	Ferrofluido e Ferronemáticos	13
2	Aspectos Teóricos	17
2.1	Introdução à Óptica Não-Linear	17
2.2	Óptica Não-linear em Cristais Líquidos	24
2.2.1	Introdução	24
2.2.2	Não-linearidade óptica de origem térmica	25
2.3	Técnica de ‘Z-Scan’	33
2.3.1	Introdução	33
2.4	Aplicação da técnica varredura-z ao estudo dos cristais líquidos	38
2.4.1	Modelos teóricos da resposta a uma varredura-z	39
2.4.2	Relação entre os modelos de Sheik-Bahae e da Lente Térmica	45
3	Aspectos Experimentais	49
3.1	Arranjo experimental da técnica varredura-z	49

3.1.1	Técnica de varredura-z com resolução temporal	52
3.2	Amostras	54
3.2.1	Preparação	54
3.2.2	Acondicionamento	56
3.3	Tratamento dos dados experimentais	60
4	Resultados Experimentais e Discussão	62
4.1	Caracterização da resposta óptica não-linear	63
4.1.1	Contribuição do Ferrofluido	68
4.1.2	Dependência Temporal do Sinal	73
4.1.3	Dependência do Sinal com a Potência Incidente	76
4.1.4	Absorção Linear e Não-Linear	78
4.2	Acordo dos resultados experimentais aos modelos teóricos	79
4.2.1	Relação entre o modelo de S-B e da L-T	87
4.3	Relação da resposta óptica não-linear com a estrutura da fase	88
5	Conclusões e Perspectivas	104
A	Feixe Gaussiano	108
A.1	Qualidade do feixe gaussiano e determinação de w_o e z_o	111
B	Cálculo da Transmitância	115
C	Programa de aquisição	123
D	Artigos Publicados	133

Capítulo 1

Introdução

‘A ciência está longe de ser um instrumento perfeito de conhecimento.

É apenas o melhor que temos.’

Carl Sagan, *O Mundo Assombrado Pelos Demônios*

No campo dos fluidos complexos e supermoleculares, os cristais líquidos constituem uns dos exemplos mais interessantes. Estes apresentam propriedades físico-químicas que os tornam, na atualidade, objeto de numerosas pesquisas tanto básicas como tecnológicas. Técnicas ópticas foram amplamente utilizadas para investigar suas propriedades físicas e químicas. Em particular, do ponto de vista da pesquisa básica, considerável trabalho foi feito nos últimos anos para estudar as transições de fase e fenômenos críticos. A birrefringência linear pode ser diretamente ligada ao parâmetro de ordem, e sua medida na vizinhança de um ponto crítico pode melhorar a compreensão do comportamento coletivo das unidades constituintes dos cristais líquidos (moléculas nos termotrópicos, micelas nos liotrópicos). Especificamente nos cristais líquidos liotrópicos na fase nemática, a birrefringência linear foi usada para estudar a transição de fase uniaxial $\longleftrightarrow$ biaxial. Na

maioria dos experimentos com liotrópicos, foi usado ferrofluido para melhorar a orientação da amostra em campos magnéticos baixos. O ferrofluido é uma suspensão coloidal de pequenos grãos magnéticos (dimensão típica da ordem de $100\text{\AA}$) recobertos com agentes surfactantes ou carregados eletricamente e dispersos num líquido de transporte. A evidência experimental de que se dispõe até agora mostra que este doping não modifica os valores do índice de refração linear nem da birrefringência linear da amostra liotrópica [1].

A pesquisa das propriedades ópticas não-lineares em cristais líquidos é recente. Inicialmente a investigação esteve centrada em materiais líquido-cristalinos termotrópicos na fase isotrópica, perto da temperatura de transição de fase nemática-isotrópica. O motivo para isto era a dificuldade de se obter monodomínios nemáticos ordenados de mais de uns poucos micrômetros de espessura, dificultando a observação e estudo dos processos não-lineares. Perto da transição de fase, a correlação molecular aumenta, sendo mais fácil a detecção do fenômeno não-linear. No começo dos anos 80, a observação de grandes não-linearidades ópticas em cristais líquidos termotrópicos, na fase nemática, originadas na reorientação coletiva das moléculas mediante o campo elétrico de um feixe de luz laser, trouxe renovado interesse nesta área de pesquisa. O número de publicações sobre este tópico vem crescendo ano após ano, devido às suas alvissareiras aplicações tecnológicas. Até onde sabemos, nenhuma pesquisa na área da óptica não-linear têm sido feita num sistema líquido-cristalino liotrópico. Por tal motivo, o trabalho realizado durante o desenvolvimento desta tese, representa o *estado-da-arte* da pesquisa sobre propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos liotrópicos.

Esta pesquisa teve como objetivos comprovar a possibilidade de utilização dos cristais líquidos liotrópicos dopados com ferrofluido como meios não-lineares e sua caracterização. Em particular, foram investigadas as propriedades ópticas não-lineares que se manifestam na escala temporal dos milissegundos. Para este estudo foi utilizada a técnica

denominada de “varredura-z” ou *Z-Scan*, uma técnica muito simples e que vem sendo utilizada no estudo das propriedades ópticas não-lineares de diversos meios. Esta técnica explora a transmitância de um meio material quando deslocado ao longo do foco de uma lente, a qual focaliza um feixe intenso de luz laser com perfil espacial gaussiano. O único antecedente sobre o uso desta técnica para o estudo das propriedades ópticas não-lineares em cristais líquidos é o do grupo do Prof. Peter Palffy-Muhoray do *Liquid Crystal Institute* (*Kent State University*, Ohio, USA) [2, 3]. Nesse trabalho foi estudado o comportamento de vários cristais líquidos termotrópicos em diferentes escalas temporais, desde picosegundos até milissegundos, obtendo os valores de n_2 (índice de refração não-linear) em cada escala de tempo. Por exemplo, na escala dos milissegundos, obtiveram para o 5CB ($n_{2||} = -10, n_{2\perp} = +2, n_{2iso} = -2$) e para o ZLI1538 ($n_{2||} = -0,43, n_{2\perp} = +0,13, n_{2iso} = -0,35$) onde os valores de n_2 estão expressos em unidades de $10^{-4}esu$, os símbolos $//$ e $\perp$ indicam a configuração relativa, paralela e perpendicular respectivamente, entre o diretor e a polarização do feixe no caso de uma fase nemática e *iso* indica um valor obtido na fase isotrópica.

No restante deste Capítulo, há uma introdução geral sobre os cristais líquidos, sua classificação e propriedades, com ênfase nos cristais líquidos liotrópicos. Também há uma breve exposição sobre o papel do ferrofluido no processo de orientação e de sua capacidade de potencializar as propriedades ópticas não-lineares de origem térmica. No Capítulo 2, são abordadas as idéias básicas necessárias para uma abordagem inicial ao problema dos fenômenos ópticos não-lineares observados em cristais líquidos. Também são expostos os modelos teóricos existentes para a descrição da transmitância normalizada de uma amostra numa experiência de varredura-z. No Capítulo 3 é descrita a implementação da técnica de varredura-z para a realização deste trabalho, assim como uma descrição dos cuidados observados na preparação das amostras. Também é realizada uma breve

descrição do procedimento adotado na análise dos resultados experimentais. No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos com amostras liotrópicas. Os estudos foram realizados em diversas fases e com diversas composições relativas para diferentes condições experimentais, como potência incidente e largura temporal dos pulsos de luz. Também foram realizadas medidas para diferentes configurações relativas entre o diretor e a polarização do feixe incidente, no caso da fase nemática. As respostas, tanto em relação à posição do foco (curva de varredura-z) como em relação ao tempo (evolução temporal do sinal), são analisadas segundo os modelos apresentados no Capítulo 2. A partir dos ajustes dos resultados experimentais aos modelos teóricos, são obtidos valores do parâmetro n_2 e dos parâmetros dn/dT e k (gradiente do índice de refração ou coeficiente termoótico e condutividade térmica, respectivamente). No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais deste trabalho e as perspectivas futuras.

1.1 Cristais Líquidos

Os Cristais Líquidos são parte de uma grande família de sistemas denominados *fluidos complexos ou estruturados*. Além dos cristais líquidos, pertencem a essa família os polímeros, os colóides, as membranas e os ferrofluidos. A fase líquido-cristalina é um estado intermediário da matéria, entre o sólido cristalino e o fluido isotrópico [4, 5]. Um termo mais adequado para esse estado é o de *fase mesomórfica* ou *mesofase*. Um cristal líquido pode fluir como um líquido ordinário e ao mesmo tempo apresentar uma grande anisotropia nas suas propriedades físicas, como por exemplo no índice de refração e na condutividade térmica. Estes sistemas se caracterizam pelo fato que suas unidades constituintes ou *unidades básicas* (moléculas e micelas) não apresentam ordem posicional (ou esta está fortemente reduzida) mas está presente, sempre, um certo grau de ordem orientacional.

Os cristais líquidos podem existir em função dos parâmetros relevantes nas transições de fase, classificando-se em duas grandes famílias: os *Termotrópicos* (temperatura e pressão) e os *Liotrópicos* (temperatura, pressão e composição relativa). De acordo com suas propriedades estruturais e de ordem molecular, as mesofases podem ser agrupadas, por sua vez, em três classes: nemática, colestérica e esmética. As estruturas destas fases podem ser determinadas utilizando a técnica de difração de raios X, mas freqüentemente são caracterizadas a partir da textura observada ao microscópio, entre polarizadores cruzados (microscopia óptica de luz polarizada). Como a fase nemática uniaxial será a de maior importância neste trabalho, vamos descrever com maior detalhe suas características. Do ponto de vista estrutural, a fase nemática apresenta ordem orientacional de longo alcance, onde as unidades básicas se orientam, em média, paralelas entre si, sendo que a ordem posicional é de curto alcance. Esta orientação média das unidades constituintes é repre-

sentada por um vetor unitário $\hat{n}$, denominado *diretor nemático*. O diretor representa um eixo de simetria de ordem infinita, sendo que as orientações $\hat{n}$ e $-\hat{n}$ são indistinguíveis. Um esquema representando uma fase nemática uniaxial encontra-se na Figura 1.1.

Figura 1.1: Gráfico representativo de uma fase nemática uniaxial. O diretor $\hat{n}$ representa a direção preferencial de alinhamento das unidades. O ângulo φ é o formado pelo eixo característico de uma molécula ou micela individual e o eixo diretor.

A característica principal dos cristais líquidos é a correlação orientacional de suas unidades constituintes. Devido ao fato que o diretor indica somente a direção preferencial de orientação, a física deste sistema é descrita adequadamente introduzindo-se uma grandeza microscópica denominada *parâmetro de ordem escalar* S . Denotando por $\hat{\xi}$ o eixo longo da micela ou molécula, definimos S pela expressão 1.1:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} \left\langle 3 \left(\hat{\xi} \cdot \hat{n} \right)^2 - 1 \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle 3 \cos^2(\varphi) - 1 \right\rangle \end{aligned} \quad (1.1)$$

sendo φ o ângulo formado pelo eixo molecular e o eixo diretor da amostra, e os parênteses $\langle \rangle$ representam uma média no *ensemble*. Desta forma o parâmetro S dá uma medida da ordem orientacional. Num sistema perfeitamente alinhado, $S = 1$, enquanto na fase isotrópica ou completamente desalinhada, $S = 0$. Em geral o parâmetro de ordem S é função da temperatura.

Os cristais líquidos são, em geral, *opticamente anisotrópicos*, ou seja, as propriedades de propagação de uma onda eletromagnética dentro do meio dependerão, em geral, do vector de onda $\mathbf{k}$ e da direção de polarização do feixe. Um meio material que apresenta pelo menos dois índices de refração se chama *birrefringente*.

Num sistema anisotrópico, sempre é possível achar um sistema de coordenadas no qual, as suas propriedades de carácter tensorial sejam representadas por um tensor diagonal [6]. Este é o caso do tensor dielétrico $\overleftarrow{\epsilon}$ que liga os vectores deslocamento elétrico $\mathbf{D}$ e o campo elétrico óptico $\mathbf{E}$. No sistema de coordenadas cartesianas (x,y,z) no qual $\overleftarrow{\epsilon}$ é diagonal, obtemos uma relação entre os índices de refração $n = \sqrt{\epsilon/\epsilon_o}$ (considerados os materiais não magnéticos, ou seja $\mu \approx \mu_o$) dada pela expressão:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1, \quad (1.2)$$

e denominada *elipsóide de índices de refração*. O índice de refração n_i ($i=x,y,z$) é o índice ‘visto’ por um feixe polarizado ao longo do eixo *i-ésimo* do sistema de coordenadas (x,y,z). A intersecção da frente de onda com o elipsóide é uma elipse que tem as seguintes propriedades: 1) os dois eixos da elipse são as direções das polarizações das duas ondas nas quais a onda incidente é dividida no meio anisotrópico; 2) as longitudes destes eixos são proporcionais aos índices de refração experimentados pelas duas ondas. No caso do sistema apresentar uma direção de simetria, tal direção se chama *eixo óptico* e o meio é *uniaxial*. Neste caso, se supomos o eixo óptico paralelo ao eixo z, $n_x = n_y = n_o$ e

$n_z = n_e$. Os índices n_o e n_e se chamam *índice de refração ordinário* e *extraordinário*, respectivamente. Estes são os valores máximos que uma onda propagando-se nesse meio pode experimentar. Uma onda de qualquer polarização que incida no meio, é dividida em duas ondas polarizadas ortogonalmente, uma (ordinária), propagando-se no meio com velocidade $v_o = c/n_o$, que não depende da direção de propagação, e outra (extraordinária), propagando-se com velocidade $v_e = c/n_{ef}$, onde $n_o < n_{ef} < n_e$ para uma anisotropia positiva, ou $n_o > n_{ef} > n_e$ para uma negativa. Se δ é o ângulo entre o vector de onda $\mathbf{k}$ e o eixo óptico, pode se mostrar que n_{ef} é dado pela expressão:

$$n_{ef} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \delta + n_o^2 \sin^2 \delta}} \quad (1.3)$$

Em um cristal líquido na fase nemática uniaxial a direção de simetria ou *eixo óptico* é a direção do diretor nemático. Neste caso identificamos $n_o \equiv n_\perp$ e $n_e \equiv n_\parallel$, que correspondem aos índices de refração em relação às direções perpendicular e paralela ao diretor nemático, respectivamente.

1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são misturas de moléculas anfifílicas e um solvente (geralmente água), que sob condições adequadas de temperatura e concentração relativa apresentam mesofases de cristal líquido [4]. Uma diferença fundamental entre os termotrópicos e os liotrópicos, além dos parâmetros que determinam as transições de fase nestes sistemas, são suas unidades constituintes. Nos termotrópicos, as unidades básicas são moléculas caracterizadas por uma grande anisometria. No caso dos liotrópicos, as unidades básicas das mesofases são as chamadas *micelas*. As micelas são constituídas por aglomerados ou ‘superestruturas’ de moléculas anfifílicas. Nos casos de misturas com pelo menos dois tipos de moléculas anfifílicas, as micelas têm uma geometria intrinsicamente biaxial com a forma aproximada de um paralelepípedo e que encontram-se dispersas no meio que atua como solvente, geralmente água. O comprimento característico destas estruturas é da ordem de $100\text{\AA}$. Um esquema representando uma micela e suas dimensões características está dado na Figura 1.2.

Figura 1.2: Representação esquemática de uma micela biaxial.

As moléculas que formam as micelas são do tipo *anfifílicas*, ou seja, caracterizam-se por possuírem duas regiões bem definidas em sua estrutura e que apresentam diferentes propriedades de solubilidade em água. As moléculas anfifílicas são constituídas por uma cadeia hidrocarbônica, a qual é insolúvel em água (hidrofóbica), e um grupo com um momento dipolar elétrico permanente (cabeça polar), a qual é hidrofílica. No nosso caso, as moléculas anfifílicas utilizadas foram as de laurato de potássio(LK) e 1-decanol (1-DeOH)(Fig 1.3).

Figura 1.3: Representação das moléculas anfifílicas Laurato de Potássio e 1-Decanol.

Uma característica única dos cristais líquidos liotrópicos, compostos pela mistura de pelo menos dois tipo de moléculas anfifílicas, é que eles apresentam três fases nemáticas, duas uniaxiais (nemática calamítica N_C e nemática discótica N_D) e uma biaxial, N_{BX} . Todas estas fases obtém-se por flutuações orientacionais das micelas ao redor dos diferentes eixos de simetria [1, 7, 8](Fig 1.4). No caso das fases N_D e N_C , as flutuações orientacionais degeneram os eixos γ e α ou β , respectivamente. No caso da fase N_{BX} as flutuações não

Figura 1.4: Representação das diferentes fases nemáticas obtidas nos liotrópicos.

degeneram nenhum eixo e são de pequena amplitude ao longo de todas as direções.

A distribuição dos diferentes tipos moléculas anfifílicas não é uniforme na micela. Existe evidência experimental que as moléculas de álcool situam-se preferencialmente nas regiões planas da micela e as moléculas de sabão (LK) nas regiões com maior curvatura. Este particular arranjo não-homogêneo das moléculas seria o responsável pela estrutura micelar que permitiria a existência das três fases nemáticas. A adição de decanol em maior ou menor quantidade é uma forma de controlar a anisotropia da micela [9].

De forma geral, a adição de decanol numa mistura binária diminui a curvatura da interface dos agregados. O efeito oposto é obtido com uma maior diluição do sistema (maior quantidade de água) [10].

A cadeia hidrocarbônica da molécula anfifílica apresenta uma leve anisotropia dia-

magnética ($\Delta\chi_M \sim 10^{-8}$ em unidades *cgs*). Este fato faz com que, sob a influência de um campo magnético, a cadeia hidrocarbônica tenda a alinhar-se perpendicularmente ao campo. No caso de uma fase N_C , um campo magnético $\mathbf{H}$ tende a orientar $\hat{n}$ paralelo a $\mathbf{H}$ e no caso de uma fase N_D , a orientação acontece com $\hat{n}$ perpendicular a $\mathbf{H}$.

Uma outra característica das micelas é o fato que estas não apresentam um momento dipolar elétrico. Por tal motivo, os cristais líquidos liotrópicos não podem ser orientados mediante a utilização de um campo elétrico uniforme.

1.3 Ferrofluido e Ferronemáticos

Devido ao fato que a susceptibilidade diamagnética dos cristais líquidos liotrópicos é pequena ($\sim 10^{-8}$ em unidades cgs), é necessário um campo magnético muito intenso ($\geq 10kG$) para orientá-los. Para reduzir o valor do campo necessário para orientar magneticamente o cristal líquido, se realiza um doping da amostra com pequenos grãos ferromagnéticos (diâmetro $\cong 100\text{\AA}$ em média) [11, 12] adicionados ao cristal líquido através de uma solução aquosa denominada **ferrofluido**. O ferrofluido é uma suspensão coloidal de pequenos monodomínios magnéticos recobertos com agentes surfactantes (surfactados) ou carregados eletricamente (iônicos), dispersos num meio líquido portador, em geral água. O ferrofluido possui a fluidez de uma solução homogênea e alta susceptibilidade magnética. Cada grão no ferrofluido comporta-se como um ímã permanente. Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos individuais são distribuídos aleatoriamente, devido ao movimento *Browniano*, e o fluido não possui magnetização total líquida e é opticamente isotrópico. Quando um campo magnético é aplicado, os momentos sofrem torques e são alinhados na direção do campo, fazendo com que o fluido se torne opticamente anisotrópico (birrefringente). Assim a magnetização do ferrofluido responde às mudanças na direção do campo magnético aplicado, e quando o campo externo é removido, os momentos magnéticos dos grãos se desorientam.

A orientação das micelas pelos grãos magnéticos dá-se essencialmente através do acoplamento mecânico entre o diretor (no caso das fases nemáticas uniaxiais) e o grão anisométrico do ferrofluido.

A efetividade do ferrofluido no processo de orientação da matriz liotrópica depende da concentração de ferrofluido utilizada. Foi predito inicialmente por de Gennes [11] e posteriormente confirmado através de experimentos [13, 14] a existência de uma concen-

tração mínima de grãos de ferrofluido C_m a partir da qual, o acoplamento dos grãos com o diretor nemático é efetivo. Para um porta-amostra de espessura D , o valor de $C_m \propto D^{-2}$.

A combinação de cristal líquido liotrópico na fase nemática e um ferrofluido é o que chamamos de **Ferronemático**.

No que diz respeito às propriedades ópticas lineares, o doping com ferrofluido não modifica os valores da birrefringência nem os índices de refração dos liotrópicos [1].

Bibliografia

- [1] A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut e L. Liébert, *Physics of Complex and Supramolecular Fluids*, editado por S.A. Safran e N.A. Clark (Wiley, New York 1987).
- [2] P. Palffy-Muhoray, H.J. Yuan, L. Li, M.A. Lee, J.R. DeSalvo, T.H. Wei, M. Sheik-Bahae, D.J. Hagan e E.W. Van Stryland, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **207**, 291 (1991).
- [3] L. Li, H.J. Yuan, G. Hu e P. Palffy-Muhoray, *Liquid Crystals* **16**, 703 (1994).
- [4] P.G. de Gennes e J. Proust, *The Physics of Liquid Crystals*, 2^a edição, Clarendon Press, Oxford 1993.
- [5] W.H. De Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon & Breach, New York 1980.
- [6] M. Born e E. Wolf, *Principles of Optics* (6^{ta} edição), Pergamon, UK, 1989.
- [7] A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut e L. Liébert, *J. Phys. (Paris) Lett.* **46**, L-499 (1985).
- [8] Y. Galerne, A. M. Figueiredo e L. Liébert, *J. Chem. Phys.* **87**, 1851 (1987).

- [9] A. M. Figueiredo Neto, *Phase Transitions in Complex Fluids*, World Scientific, Singapore 1998.
- [10] J. Charvolin e A.M. Levelut, *Phase Transitions in Complex Fluids*, World Scientific, Singapore 1998.
- [11] F. Brochard e P.G. de Gennes, *J. Phys. (Paris)* **31**, 691(1970).
- [12] C.Y. Matuo, *Tese de Doutorado* (Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo 1997).
- [13] A.M. Figueiredo Neto e M.M.F. Saba, *Phys. Rev. A*, **34**, 3483 (1986).
- [14] C.Y. Matuo, F.A. Tourinho e A.M. Figueiredo Neto, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **122**, 53 (1993).

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

‘Sentimos claramente que só agora começamos a adquirir material confiável para reunir tudo o que se sabe em uma só totalidade. Mas, por outro lado, tornou-se quase impossível para uma só mente dominar por completo mais que uma pequena porção especializada desse conhecimento.’

E. Schrödinger, *O que é vida?*

2.1 Introdução à Óptica Não-Linear

Um grande número de fenômenos físicos que acontecem quando a luz interage com a matéria é o objeto da *óptica linear*. Neste contexto, a resposta de um meio material a um feixe incidente é considerada uma propriedade intrínseca, ou seja, não depende de determinadas características próprias da luz. Isto significa que, embora a resposta do meio seja diferente para diferentes comprimentos de onda ou diferentes vetores de onda, ela não depende da intensidade da luz incidente. Após a invenção do laser, foi possível descobrir e estudar um grande número de fenômenos, onde a forte interação entre a luz e

a matéria leva a mudanças nas propriedades do meio material, afetando a propagação da luz, e originando o surgimento de novos fenômenos. Este é o campo de pesquisa da *óptica não-linear*.

A descrição da interação da luz com a matéria pode ser feita tomando como base a teoria eletromagnética. Neste contexto, a resposta de um meio material a um campo eletromagnético está representada nas relações constitutivas:

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \overleftrightarrow{\varepsilon} : \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} &= \overleftrightarrow{\mu} : \mathbf{H}, \\ \mathbf{J} &= \overleftrightarrow{\sigma} : \mathbf{E},\end{aligned}\tag{2.1}$$

sendo $\mathbf{E}$ o campo elétrico, $\mathbf{D}$ o vetor deslocamento elétrico, $\mathbf{B}$ a indução magnética, $\mathbf{H}$ o campo magnético, $\mathbf{J}$ o vetor densidade de corrente, $\overleftrightarrow{\varepsilon}$ o tensor dielétrico, $\overleftrightarrow{\mu}$ o tensor permeabilidade magnética e $\overleftrightarrow{\sigma}$ o tensor condutividade elétrica, sendo que as equações estão expressas no sistema de unidades SI (doravante consideraremos o sistema de unidades SI). No caso dos cristais líquidos, é uma boa aproximação considerar só a relação que liga $\mathbf{D}$ e $\mathbf{E}$ devido ao fato que o meio é não magnético ($\mu \simeq \mu_o$) e não estão presentes correntes elétricas localizadas. Alternativamente, pode-se definir o vetor polarização elétrica $\mathbf{P} = \overleftrightarrow{\chi} : \mathbf{E}$, através do tensor susceptibilidade elétrica $\overleftrightarrow{\chi}$, obtendo a relação constitutiva expressa na forma:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_o \mathbf{E} + \mathbf{P}.\tag{2.2}$$

A polarização $\mathbf{P}$ desempenha um papel central em processos como a propagação, amplificação e atenuação de uma onda, a modulação de fase e a geração de novas componentes de frequência.

Quando $\overleftarrow{\chi}$ é independente do campo óptico $\mathbf{E}$, obtemos a equação de onda usual, que descreve a propagação da luz no regime linear. Deste ponto de vista, a extensão à óptica não-linear é direta, considerando os parâmetros materiais como funções do campo óptico $\mathbf{E}$:

$$\mathbf{D} = \overleftarrow{\varepsilon}(\mathbf{E}) : \mathbf{E} ; \mathbf{P} = \overleftarrow{\chi}(\mathbf{E}) : \mathbf{E}. \quad (2.3)$$

Fazendo um desenvolvimento em série na susceptibilidade $\overleftarrow{\chi}(\mathbf{E})$ em função do campo óptico $\mathbf{E}$, a polarização pode ser escrita como:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL}. \quad (2.4)$$

sendo $\mathbf{P}_L$ o termo de polarização linear e $\mathbf{P}_{NL}$ o termo de polarização não-linear, respectivamente.

Em sistemas como átomos, moléculas e semicondutores, os principais processos responsáveis pelo termo não-linear na polarização são as transições eletrônicas. A natureza destes processos é quântica. Porém, em sistemas como os líquidos, alguns materiais de estado sólido e os cristais líquidos, os principais processos responsáveis pela resposta óptica não-linear são clássicos por natureza. Os principais processos físicos que dão origem a uma resposta óptica não-linear nos cristais líquidos são a *reorientação coletiva* (reorientação do diretor) e o *térmico*. Estes processos podem ser descritos por meio de uma teoria clássica, sendo que a descrição destes processos mediante uma polarização não-linear induzida não é adequada. Embora o trabalho desenvolvido nesta tese tenha sido sobre o estudo das propriedades ópticas não-lineares de origem térmica, nesta Seção será abordada a descrição da não-linearidade de tipo eletrônica, tomando como ponto inicial a consideração de uma polarização não-linear induzida no meio [1]. O motivo desse tratamento é que

uma polarização não-linear induzida, além de permitir a obtenção de fenômenos ópticos não-lineares baseados na geração de novos campos, com frequências e vetores de onda diferentes ao(s) do(s) campo(s) incidente(s), se manifesta na forma de uma mudança no índice de refração do meio. Esta discussão permitirá a introdução de conceitos úteis para o tratamento teórico dos fenômenos ópticos não-lineares observados nos cristais líquidos.

O ponto de partida da descrição clássica dos efeitos ópticos não-lineares de origem eletrônica está dado pela possibilidade de se escrever a polarização induzida $\mathbf{P}$ como uma soma de uma polarização linear e de uma polarização não-linear. As equações de Maxwell junto com as equações constitutivas, governam todos os processos eletromagnéticos num meio material:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\tag{2.5}$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_o \mathbf{E} + \mathbf{P}\tag{2.6}$$

sendo ρ a densidade de carga. Na equação 2.6 consideramos unicamente a relação constitutiva que liga $\mathbf{D}$ e $\mathbf{E}$.

A polarização induzida $\mathbf{P}$, em geral é escrita, no espaço de Fourier, como uma série de potências do campo incidente $\mathbf{E}$ [1]:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} : \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E} \mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \quad (2.7)$$

sendo $\chi^{(1)}$ a susceptibilidade elétrica linear, $\chi^{(2)}$ o tensor que representa a susceptibilidade não-linear de segunda ordem e $\chi^{(n)}$ o tensor susceptibilidade não-linear de n-ésima ordem.

Alguns meios, como por exemplo os líquidos, gases e cristais líquidos nas fases nemáticas e isotrópica, são centro-simétricos. Se invertermos o sistema de coordenadas ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$), o segundo termo na série que representa $\mathbf{P}$ torna-se:

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \tilde{\chi}^{(2)} : \tilde{\mathbf{E}} \tilde{\mathbf{E}} \quad (2.8)$$

Como a polarização e o campo elétrico são vetores, mediante uma inversão no sistema de coordenadas, eles devem mudar o sinal: $\tilde{\mathbf{P}} = -\mathbf{P}$ e $\tilde{\mathbf{E}} = -\mathbf{E}$ ao passo que $\tilde{\chi}^{(2)} = \chi^{(2)}$ devido ao fato que é uma medida da resposta do meio e é invariante pela centro-simetria. Neste caso, a equação 2.8 pode ser escrita como:

$$\mathbf{P}^{(2)} = -\chi^{(2)} : \mathbf{E} \mathbf{E} \quad (2.9)$$

Comparando as equações 2.8 e 2.9, a conclusão é que $\chi^{(2)} = 0$ num meio que seja centro-simétrico. Usando um argumento similar pode-se mostrar que, no desenvolvimento de $\mathbf{P}$, todos os termos com potências pares de $\mathbf{E}$ têm que ser nulos num meio com centro-simetria. Com efeito, as potências pares só podem estar presentes em um meio sem centro-simetria. Por outro lado, termos de ordem ímpar são possíveis sem importar a centro-simetria do meio não-linear.

Supondo que a parte não-linear da polarização seja proporcional só à terceira potência de $\mathbf{E}$ ($\mathbf{P}_{NL_i} = \chi^{(3)} \langle E_i^2 \rangle \mathbf{E}_i$), a equação de onda que se obtém a partir das equações de Maxwell, com a suposição que o campo elétrico do feixe está polarizado na direção do i -ésimo eixo cristalográfico ou sistema de coordenadas na qual $\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}$ é diagonal, é:

$$\nabla^2 E_i(\mathbf{r}, t) - \mu_i' \varepsilon_i' \frac{\partial^2 E_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (2.10)$$

sendo

$$\mu_i' \varepsilon_i' = \mu_i \varepsilon_i + \mu_o \chi^{(3)} \langle E_i^2 \rangle \quad (2.11)$$

A equação 2.11 nos permite definir uma constante dielétrica efetiva ε' como:

$$\varepsilon_i' = \varepsilon_i + \chi^{(3)} \langle E^2 \rangle$$

considerando $\mu_i' = \mu_i = \mu_o$ (material não magnético). Com efeito, o índice de refração n será dado por:

$$n^2 = \frac{\mu_i' \varepsilon_i'}{\mu_o \varepsilon_o} = n_o^2 + \chi^{(3)} \langle E_i^2 \rangle \quad (2.12)$$

ou

$$n \simeq n_o + \tilde{n}_2 \langle E_i^2 \rangle = n_o + n_2 I \quad , \quad (2.13)$$

sendo

$$n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{(\mu_o \varepsilon_o)^2 c} \quad (2.14)$$

I a intensidade incidente do feixe e n_o o índice de refração linear.

Desta forma vemos que a hipótese de uma polarização não-linear de ordem cúbica traz como resultado, entre outros, o surgimento de uma mudança no índice de refração linear do meio por um termo proporcional à intensidade. O coeficiente de proporcionalidade n_2 é o chamado *índice de refração não-linear* do meio, porém é importante salientar que n_2 não é um índice de refração. Um termo mais adequado para n_2 é *coeficiente do índice de refração não-linear*. As unidades de n_2 são cm^2/W [MKS] e esu [cgs]. Por sua analogia com o efeito Kerr (mudança do índice de refração de um meio quando submetido a um campo elétrico DC), este efeito é denominado *efeito Kerr eletro-óptico*.

A discussão anterior mostra que uma das mudanças induzidas ópticamente pelo feixe laser pode ser expressa como uma variação no índice de refração do meio. Portanto, é possível generalizar a equação 2.13, considerando mudanças induzidas não necessariamente mediante uma polarização não-linear, como

$$n = n_o + \Delta n(I) \quad (2.15)$$

onde $\Delta n(I)$ é o chamado *termo não-linear do índice de refração* ou *índice de refração não-linear*.

2.2 Óptica Não-linear em Cristais Líquidos

2.2.1 Introdução

O estudo das propriedades ópticas não-lineares nos cristais líquidos teve início no começo dos anos oitenta. Inicialmente, os estudos foram realizados em materiais líquidos cristalinos no estado isotrópico, centralizando a pesquisa na região das temperaturas perto da transição entre a fase isotrópica e a nemática [2, 3]. A proximidade da transição a um estado mais ordenado (mesofase), aumenta a correlação molecular, facilitando o surgimento de uma resposta óptica não-linear. A aproximação inicial ao problema esteve caracterizada pela consideração dos mecanismos usuais que conduzem a um comportamento óptico não-linear na matéria condensada (perturbação na polarizabilidade eletrônica, orientação molecular, etc). Uma limitação experimental importante nestes estudos era a dificuldade de se obter uma amostra orientada de espessura maior que $100\mu m$. Uma vez que a amplitude dos efeitos não-lineares é proporcional à espessura da amostra, no caso de amostras muito finas a observação da resposta não-linear se torna difícil. Por tal motivo, poucos trabalhos foram realizados na fase mesomórfica antes de 1980.

O interesse na óptica não-linear cresceu logo após o descobrimento de uma grande não-linearidade devida a um processo de reorientação coletiva numa amostra de cristal líquido nemática [4], várias ordens de grandeza maior que em outros líquidos (por exemplo o CS_2). O descobrimento deste efeito mostrou que um campo óptico atua sobre o diretor do cristal líquido de uma maneira muito similar a um campo elétrico de baixa frequência, gerando um efeito não-linear intenso devido a uma mudança induzida opticamente no índice de refração.

Outros aspectos da interação de um feixe laser com o cristal líquido que conduzem a uma intensa resposta óptica não-linear são de origem térmica: geração de um índice

térmico, efeitos hidrodinâmicos térmicos, reorientação térmica, transições de fase induzidas termicamente, etc. Uma questão que surge nesta área é se estes processos podem ser considerados processos ópticos não-lineares ‘legítimos’. Isto está motivado pelo fato de que a óptica não-linear ‘tradicional’ está baseada na suposição de que a polarização induzida num meio pode ser expressada como um desenvolvimento em série no campo óptico, enquanto que esta aproximação não é adequada no caso de efeitos puramente térmicos e não descreve completamente o fenômeno observado no caso de reorientação do diretor [5, 6]. Uma resposta a esta questão, dada por F. Simone [6], é que existe um processo óptico não-linear toda vez que existe um intercâmbio de energia entre ondas de diferentes frequências e/ou vetores de onda. Os processos extensamente estudados de mistura de duas ou quatro ondas mostram que os intercâmbios de energia podem ser gerados mediante processos térmicos. Esses processos de redistribuição de energia são impossíveis no contexto da óptica linear.

Nos cristais líquidos termotrópicos, os efeitos ópticos não-lineares devidos à reorientação coletiva e aos processos térmicos estão sempre presentes, o que torna difícil, muitas vezes, separar a contribuição de cada um. No caso dos liotrópicos, a ausência de um momento dipolar elétrico na micela, descarta a reorientação coletiva como uma fonte de fenômenos ópticos não-lineares.

2.2.2 Não-linearidade óptica de origem térmica

A origem do comportamento óptico não-linear de carácter térmico está na absorção de luz, que pode ser causada pelo próprio cristal líquido, ou por impurezas presentes no meio, e a subsequente termalização da energia. Existem vários efeitos de origem térmica que modificam a propagação do feixe que gera estes efeitos. O mais importante

é o chamado *índice térmico* que é devido à dependência do índice de refração com a temperatura ($n(T)$). Este é um efeito direto sobre o índice de refração do meio. Outros parâmetros físicos (por exemplo as constantes elásticas [7]) são também influenciados pelo aumento na temperatura, produzindo mudanças na orientação do diretor, gerando em consequência, uma resposta óptica não-linear. O *efeito de reorientação térmica do diretor*, pode acontecer quando alguns parâmetros físicos mudam devido a um aumento na temperatura. Isto pode acontecer num nemático devido à dependência das constantes elásticas de Frank com a temperatura, e no caso de um cristal líquido colestérico devido à dependência com a temperatura do passo da hélice. Os *efeitos hidrodinâmicos térmicos* englobam os efeitos de fluxo e movimento de convecção induzido opticamente. Outros efeitos que levam a uma intensa resposta óptica não-linear é a *transição de fase induzida opticamente e mudanças fotoinduzidas na estrutura das unidades constituintes*.

No caso de termos o efeito denominado índice térmico, poderemos escrever a parte não-linear do índice de refração, Δn , como:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T , \quad (2.16)$$

sendo $\frac{dn}{dT}$ uma propriedade intrínseca do meio e ΔT a variação de temperatura induzida pelo laser.

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

$$\Delta n = \frac{dn}{dS} \frac{dS}{dT} \Delta T \quad (2.17)$$

O índice de refração depende fortemente das características estruturais do meio. Com o objetivo de compreender este fenômeno, apresentaremos, a seguir, o modelo da dependência do índice de refração com a temperatura $\left(\frac{dn}{dT}\right)$, modelo este desenvolvido para o caso dos cristais líquidos termotrópicos [5, 8, 10].

A polarização total de um meio pode-se escrever como:

$$\mathbf{P} = N \langle \overleftarrow{\alpha} : \mathbf{E}_L \rangle \quad (2.18)$$

sendo N a densidade numérica de moléculas ($N = \rho N_A / M$, ρ é a densidade do meio, N_A é o número de Avogadro e M é a massa molar), $\overleftarrow{\alpha}$ o tensor polarizabilidade molecular, $\mathbf{E}_L$ o campo local que atua sobre a molécula, e os colchetes indicam uma média sobre as orientações de todas as moléculas. O campo local, em geral, será a soma do campo externo $\mathbf{E}$ mais o campo médio devido aos momentos induzidos nas moléculas vizinhas. Suponhamos a molécula imersa num meio contínuo. O campo local se relaciona com o campo externo a través da equação 2.19:

$$\mathbf{E}_L = \overleftarrow{\kappa} : \mathbf{E} \quad (2.19)$$

sendo $\overleftarrow{\kappa}$ um tensor de segunda ordem. Usando as equações 2.18 e 2.19 podemos escrever:

$$\mathbf{P} = N \langle \overleftarrow{\alpha} : \overleftarrow{\kappa} \rangle \mathbf{E} \equiv \overleftarrow{\chi} : \mathbf{E} \quad (2.20)$$

Então o tensor dielétrico, em unidades de ε_o , pode ser escrito como:

$$\overleftarrow{\varepsilon} = \overleftarrow{\mathbf{I}} + \frac{N}{\varepsilon_o} \langle \overleftarrow{\alpha} : \overleftarrow{\kappa} \rangle \quad (2.21)$$

No caso dos cristais líquidos, a expressão 2.21 pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\perp} &= 1 + \frac{N}{\varepsilon_o} \langle \overleftarrow{\alpha} : \overleftarrow{\kappa} \rangle_{\perp} \\ \varepsilon_{\parallel} &= 1 + \frac{N}{\varepsilon_o} \langle \overleftarrow{\alpha} : \overleftarrow{\kappa} \rangle_{\parallel} \\ \Delta\varepsilon &= \frac{N}{\varepsilon_o} \left(\langle \overleftarrow{\alpha} : \overleftarrow{\kappa} \rangle_{\parallel} - \langle \overleftarrow{\alpha} : \overleftarrow{\kappa} \rangle_{\perp} \right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

O problema reside principalmente em obter uma expressão explícita de $\overleftarrow{\kappa}$. Este problema pode simplificar-se explorando dois fatos experimentais [9]. Em primeiro lugar, foi mostrado experimentalmente que o quociente $\frac{\bar{\varepsilon}}{\rho} \sim cte$ em toda a fase nemática e isotrópica, sendo $\bar{\varepsilon}$ a constante dielétrica média ($\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$). Em segundo lugar, pode-se mostrar que a anisotropia dielétrica é proporcional à susceptibilidade magnética. Por sua vez, esta quantidade é proporcional à densidade e ao parâmetro de ordem. Logo, podemos escrever:

$$\Delta\varepsilon = \gamma\rho S \quad (2.23)$$

sendo γ uma constante. Comparando as equações 2.22 e 2.23 para $\Delta\varepsilon$ e devido ao fato

que $N \propto \rho$, podemos escrever:

$$\langle \overleftarrow{\alpha} : \overleftarrow{\kappa} \rangle_{\parallel} - \langle \overleftarrow{\alpha} : \overleftarrow{\kappa} \rangle_{\perp} = \gamma^* S \quad (2.24)$$

sendo $\gamma^* = \gamma \rho \varepsilon_o / N$.

Seja o sistema de coordenadas $\eta\zeta\xi$ fixo na molécula com o eixo ξ na direção do eixo longo da molécula. Se supomos que as moléculas têm simetria axial ao redor do eixo ξ , o tensor polarizabilidade eletrônica $\overleftarrow{\alpha}$ será diagonal no sistema de referência molecular. Seus elementos principais serão $\alpha_l = \alpha_{\xi\xi}$ e $\alpha_t = (\alpha_{\zeta\zeta} + \alpha_{\eta\eta})/2$ e pode-se mostrar que:

$$\langle \overleftarrow{\alpha} \rangle_{\parallel} - \langle \overleftarrow{\alpha} \rangle_{\perp} = (\alpha_l - \alpha_t) S \quad (2.25)$$

Para poder satisfazer simultaneamente as equações 2.24 e 2.25, o tensor $\overleftarrow{\kappa}$ deve ser independente da anisotropia dielétrica. Em consequência os eixos principais de $\overleftarrow{\kappa}$ e $\overleftarrow{\alpha}$ devem coincidir e o produto deles no sistema de eixos moleculares deve ter só elementos diagonais:

$$\begin{bmatrix} (\alpha\kappa)_{\zeta} & 0 & 0 \\ 0 & (\alpha\kappa)_{\eta} & 0 \\ 0 & 0 & (\alpha\kappa)_{\xi} \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

Definindo o ângulo entre o eixo ξ da molécula e o diretor $\mathbf{n}$ como φ , os valores da constante dielétrica ao longo de $\mathbf{n}$ ($\varepsilon_{\parallel}$) esta dado pela expressão:

$$\varepsilon_{||} = 1 + \frac{N}{\varepsilon_o} [(\alpha\kappa)_l \langle \cos^2 \varphi \rangle + (\alpha\kappa)_t \langle \sin^2 \varphi \rangle] \quad (2.27)$$

Considerando a definição de parâmetro de ordem microscópico ($S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \varphi - 1 \rangle$) a constante dielétrica $\varepsilon_{||}$ pode ser escrita como:

$$\varepsilon_{||} = 1 + \frac{N}{3\varepsilon_o} [\alpha_l \kappa_l (2S + 1) + \alpha_t \kappa_t (2 - 2S)] \quad (2.28)$$

e similarmente para $\varepsilon_{\perp}$

$$\varepsilon_{\perp} = 1 + \frac{N}{3\varepsilon_o} [\alpha_l \kappa_l (1 - S) + \alpha_t \kappa_t (2 + S)] \quad (2.29)$$

por tanto

$$\Delta\varepsilon = \frac{N}{\varepsilon_o} [\alpha_l \kappa_l - \alpha_t \kappa_t] \quad S \equiv C_2 \rho S \quad (2.30)$$

onde

$$C_2 \propto \frac{1}{\varepsilon_o} [\alpha_l \kappa_l - \alpha_t \kappa_t] \quad (2.31)$$

Usando as expressões 2.28 a 2.30, a permissividade dielétrica média pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{1}{3} (\varepsilon_{||} + 2\varepsilon_{\perp}) = \varepsilon_{||} - \frac{2}{3} \Delta\varepsilon = \varepsilon_{\perp} + \frac{1}{3} \Delta\varepsilon \\ &= 1 + \frac{1}{3} 4\pi N [\alpha_l \kappa_l + 2\alpha_t \kappa_t] \\ &\equiv 1 + C_1 \rho \end{aligned} \quad (2.32)$$

onde definimos

$$C_1 \propto [\alpha_l \kappa_l + 2\alpha_t \kappa_t] \quad (2.33)$$

Usando as definições de C_1 e C_2 podemos rescrever as equações 2.28 e 2.29

$$\begin{aligned}\varepsilon_{||} &= 1 + C_1 \rho(T) + \frac{2}{3} C_2 \rho(T) S(T) \\ \varepsilon_{\perp} &= 1 + C_1 \rho(T) - \frac{1}{3} C_2 \rho(T) S(T)\end{aligned}\tag{2.34}$$

Os gradientes das permissividades dielétricas são dados pelas expressões:

$$\begin{aligned}\frac{d\varepsilon_{||}}{dT} &= \left(C_1 + \frac{2}{3} C_2 S\right) \frac{d\rho}{dT} + \frac{2}{3} C_2 \rho \frac{dS}{dT} \\ \frac{d\varepsilon_{\perp}}{dT} &= \left(C_1 - \frac{1}{3} C_2 S\right) \frac{d\rho}{dT} - \frac{1}{3} C_2 \rho \frac{dS}{dT}\end{aligned}\tag{2.35}$$

e as variações térmicas dos índices de refração serão então:

$$\begin{aligned}\frac{dn_{||}}{dT} &= \frac{1}{2n_{||}} \frac{d\varepsilon_{||}}{dT} \\ \frac{dn_{\perp}}{dT} &= \frac{1}{2n_{\perp}} \frac{d\varepsilon_{\perp}}{dT}\end{aligned}\tag{2.36}$$

Observando as equações 2.35, notamos que as variações do parâmetro de ordem e da densidade com a temperatura, são as responsáveis pela mudança nos índices de refração. Usualmente, a variação da densidade com a temperatura é muito menor que a a variação do parâmetro de ordem com a temperatura, sendo o último termo dominante. Devido ao fato de que $\frac{dS}{dT} < 0$, obtemos $\frac{dn_{||}}{dT} < 0$ e $\frac{dn_{\perp}}{dT} > 0$, que estão de acordo com os resultados experimentais obtidos para cristais líquidos termotrópicos.

Estas propriedades das variações dos índices de refração com a temperatura, podem ser entendidas considerando que conforme nos aproximamos da temperatura de transição para a fase isotrópica, ambos os índices de refração devem aproximar-se do valor na fase isotrópica ($n_{iso} \approx (n_{||} + 2n_{\perp})/3$), que é um valor intermediário entre $n_{||}$ e $n_{\perp}$. É importante observar que no caso de um efeito térmico, diferentemente do que acontece com a reorientação óptica do diretor [5], existe uma resposta óptica não-linear quando incide sobre o meio um feixe com polarização ordinária, gerando uma resposta com sinal contrário em relação à resposta obtida com um feixe com polarização extraordinária [6]. Além disso, enquanto para uma onda com polarização ordinária temos sempre um efeito de autofocalização ($\Delta n > 0$), para uma onda com polarização extraordinária a intensidade e o sinal da não-linearidade dependem da orientação do diretor na amostra. É possível mostrar [5] que, em geral:

$$\frac{dn_{ef}^e}{dT} = f(\delta, T) \frac{n_{\perp}}{n_{ef}^e} \frac{dn_{\perp}}{dT}$$

onde f é uma função de δ e T (para uma definição dos parâmetros, vide Seção 1.1).

Este formalismo será usado posteriormente para descrever o comportamento das variações térmicas dos índices de refração observado nos liotrópicos.

2.3 Técnica de ‘Z-Scan’

2.3.1 Introdução

Na física contemporânea, e na ciência em geral, é cada vez mais evidente a necessidade da colaboração interdisciplinar para a elaboração de uma teoria abrangente dos fenômenos da natureza. Também é crescente o uso de técnicas experimentais numa área de conhecimento quando originalmente fora proposta para atuar noutra. Um exemplo disto é a técnica de varredura-z ou *Z-Scan* [12–14]. A técnica de varredura-z originalmente fazia parte do grupo de técnicas utilizadas pelas chamadas *ciências fototérmicas*. Esta técnica permite obter diversos parâmetros térmicos de um meio, como o coeficiente de absorção linear e a condutividade térmica. Originalmente a técnica de varredura-z foi utilizada para obter, com uma grande precisão, os coeficientes de absorção de líquidos.

Desde o início da óptica não-linear nos anos 60, diversas técnicas experimentais foram implementadas para estudar a resposta óptica não-linear de terceira ordem ou do tipo Kerr. Estas técnicas, ainda usadas, são: interferometria não-linear [16], mistura degenerada de 4 ondas [17] e mistura quase degenerada de duas ondas [18]. Porém, estas técnicas exigem um aparato experimental complexo. Outras técnicas, como por exemplo medida de distorção do feixe [19] e rotação elipsoidal [20], usam um aparato experimental mais simples, mas requerem uma análise detalhada da propagação do feixe no interior do meio. Em 1989, Sheik-Bahae *et al.* [21] propuseram a técnica de varredura-z como um método simples de se obter tanto o índice de refração não-linear n_2 quanto o coeficiente de absorção não-linear β de um material, propriedades estas que provém de uma susceptibilidade não-linear de terceira ordem. Neste caso a focalização ou desfocalização do feixe podem-se associar à existência de um $n_2 > 0$ ou $n_2 < 0$, respectivamente. A passagem do feixe pelo meio não-linear é acompanhada por uma distorção na fase da onda, dependente

da intensidade, como resultado da mudança no índice de refração linear da amostra n_o por um termo também dependente da intensidade, $n_2 I$. A primeira aplicação desta técnica ao estudo das propriedades ópticas não-lineares em cristais líquidos foi feita pelo grupo de óptica não-linear do *Liquid Crystal Institute* (KSU, USA) [22]. Um esquema do arranjo experimental utilizado numa experiência de varredura- z é apresentado na Figura 2.1. Os detalhes da implementação da técnica feita para a realização desta tese encontram-se expostos na Seção 3.1.

Figura 2.1: Gráfico esquemático do arranjo experimental numa experiência de varredura- z .

Esta técnica consiste em focalizar mediante uma lente um feixe com perfil espacial gaussiano enquanto a amostra é deslocada ao longo do eixo z (direção de propagação do feixe), varrendo-se a região focal do feixe. O que se mede é a potência transmitida através da abertura do diafragma, $P(z)$, como função da posição z da amostra. O resultado de uma medida, porém, se expressa em termos da *Transmitância Normalizada* $\Gamma(z)$, definida como a razão entre $P(z)$ e a potência transmitida com a amostra longe do foco, onde a intensidade é suficientemente pequena como para desprezar qualquer efeito não-linear:

$$\Gamma(z) = P(z)/P(|z| \gg z_o) \quad (2.37)$$

sendo z_o o parâmetro confocal do feixe gaussiano.

Se a amostra é de espessura pequena comparada com z_o , a lente induzida pode ser considerada, em primeira aproximação, como uma lente fina. A distância focal equivalente desta lente depende da posição da amostra em relação ao plano focal. O efeito desta lente é o de desfocalizar ou focalizar ainda mais o feixe incidente (dependendo do sinal de n_2) fazendo passar mais ou menos luz pelo diafragma, dependendo da sua posição em relação ao foco da lente. A transmitância normalizada, segundo o modelo de S-B, de uma amostra com $n_2 > 0$ é mostrado na Figura 2.2.

Na Figura 2.2 pode-se ver também a curva de transmitância que resulta para uma amostra com $n_2 > 0$. A curva característica apresenta um vale para $z < 0$ e um pico para $z > 0$.

Para uma amostra com $n_2 < 0$ a curva de varredura- z que se obtém é semelhante à curva da Figura 2.2, mas com as posições do pico e do vale trocadas. Neste caso a amostra se comporta como uma lente divergente.

A partir da proposta inicial de Sheik-Bahae e col. um grande número de mudanças e variações desta técnica foram implementadas com o intuito de se obter uma maior sensibilidade [23]. Porém, a técnica que implementamos nesta tese foi a originalmente proposta.

A técnica de varredura- z é uma técnica simples, mas que exige determinados cuidados experimentais para minimizar os erros que podem acontecer durante a realização de uma medida. Dentre estes erros podemos dizer que os principais são, por exemplo, uma *flutuação* na linha da rede, que pode induzir uma flutuação na potência do laser, e a presença de *defeitos*, *imperfeições* e *impurezas* no vidro do porta-amostras que podem induzir efeitos lineares indesejados como espalhamento e figuras de difração.

Figura 2.2: Transmitância nomalizada resultante de uma varredura-z para uma amostra com $n_2 > 0$. Quando a amostra está nas proximidades do foco, o índice de refração do meio se incrementa pelo termo $n_2 I$, fazendo com que a amostra se comporte como uma lente positiva. Quando a amostra está à esquerda do foco ($z < 0$), o feixe converge antes deste e a intensidade sobre o detector diminui produzindo o vale na curva de Γ . Quando a amostra se encontra à direita do foco ($z > 0$) o feixe tende a divergir menos, aumentando a intensidade que chega ao detector. Obtemos assim o pico na curva de Γ .

No caso da flutuação na potência do laser, o problema pode ser contornado monitorando-se a potência com um segundo detetor e usando este sinal para normalizar o sinal do detetor que mede a potência transmitida pela amostra. Para a segunda fonte de erro foi proposto um método de aquisição que é o denominado *varredura-z com resolução temporal* (ver Seção 3.1.1).

A técnica de varredura-z também permite, mediante uma simples mudança no arranjo experimental, realizar uma medida do denominado *coeficiente de absorção não-linear* β . Em geral, o coeficiente de absorção α de um meio pode-se escrever como $\alpha = \alpha_o + \beta I$ onde α_o é o coeficiente de absorção linear, β o coeficiente de absorção não-linear e I a intensidade do feixe incidente. Esta equação representa a possibilidade que para altas intensidades possa ocorrer uma absorção de dois fótons, alterando a nuvem eletrônica a qual induz uma polarização, entre outros efeitos. Se a abertura defronte do detector for regulada de forma tal que toda a luz que atravessa a amostra possa ser detectada, o efeito de refração deixa de ser importante e a transmissão é afetada, principalmente, pela absorção. A manifestação da presença de um efeito de absorção não-linear na transmitância da amostra dá-se pela diminuição do sinal na medida que a amostra se aproxima ao foco, com um vale nesse ponto ($z = 0$). A presença simultânea de uma absorção e da refração não-linear modifica a curva de varredura-z, no sentido de introduzir uma assimetria na curva, ou seja o efeito da absorção não-linear é o de evidenciar ainda mais o vale e reduzir a altura do pico de uma varredura-z ($\beta > 0$). A Figura 2.2 apresenta o efeito puramente refrativo.

2.4 Aplicação da técnica varredura-z ao estudo dos cristais líquidos

Um meio tipo Kerr (meio que apresenta um índice de refração dado por uma equação como a 2.15) sofre uma modulação no seu índice de refração quando incide um feixe laser sobre ele. As conseqüências que isto traz para a propagação de um feixe são duas. Em primeiro lugar, como o índice de refração de um meio é inversamente proporcional à velocidade de propagação de uma onda luminosa, existirá um efeito de auto-focalização ou auto-desfocalização do feixe incidente, dependendo do sinal do termo não-linear do índice de refração Δn . O meio atua neste caso como uma *lente não-linear*. Por outro lado, as diferenças nos caminhos ópticos experimentados pelas diversas partes da frente de onda que incidem na amostra trazem, como conseqüência da mudança no índice de refração, uma mudança na fase ($\Delta\phi_{NL}$) entre as diversas partes da frente de onda, gerando padrões de interferência. Este fenômeno se denomina, *auto-modulação de fase*. Assim, a presença de um meio não-linear introduzirá mudanças tanto na fase como no raio de curvatura do feixe incidente. O tipo de meio não-linear (cristal semiconductor, líquido, cristal líquido, etc) e as condições experimentais utilizadas (comprimento de onda do laser, comprimento do pulso de excitação do laser, etc) determinam a forma de expressar a fase não-linear. Tratando-se de uma não-linearidade de tipo eletrônica $\Delta\phi_{NL}$ pode ser escrita como:

$$\Delta\phi_{NL}^E = \frac{2\pi}{\lambda} L n_2 I(r) \quad (2.38)$$

onde $I(r)$ a intensidade do feixe incidente numa dada posição radial do feixe, λ o comprimento de onda do feixe laser no vácuo e L a espessura da amostra.

Quando a não-linearidade é de origem térmica, a fase não-linear pode ser escrita

como:

$$\Delta\phi_{NL}^T = \frac{2\pi}{\lambda} L \frac{dn}{dT} \Delta T(r) \quad (2.39)$$

No cálculo da resposta de um meio não-linear numa medida de varredura-z, em geral, é feita a suposição que o meio é suficientemente fino para que a distorção introduzida no raio de curvatura da frente de onda seja insignificante.

2.4.1 Modelos teóricos da resposta a uma varredura-z

Como mostrado na Seção anterior, os diversos modelos utilizados para estimar a resposta óptica não-linear diferenciam-se na forma de escrever a fase não-linear e também nas hipóteses consideradas para calcular $\Delta T(r)$, no caso de uma não-linearidade térmica. Nesta Seção tratar-se-ão os aspectos gerais dos modelos teóricos e do cálculo da transmitância numa medida de varredura-z. Os detalhes do cálculo estão no Apêndice B.

Modelo de Sheik-Bahae

O cálculo da transmitância numa medida de varredura-z originalmente proposto por Sheik-Bahae e colaboradores [21], considera como hipótese fundamental que a origem da não-linearidade é do tipo eletrônica. Neste caso a expressão do índice de refração é escrita como:

$$n = n_o + n_2 I$$

O efeito do laser sobre a amostra tem caráter puramente local. Ou seja, a região que muda suas propriedades (índice de refração) é a região diretamente atingida pelo feixe laser. Portanto, a mudança na fase da onda segue exatamente o perfil espacial do feixe gaussiano incidente. Fazendo as seguintes suposições:

- amostra de espessura fina ($L \ll z_o$);
- transmitância linear na intensidade ($\beta = 0$);
- a intensidade do feixe não decresce no percurso dentro da amostra (α pequeno);
- a iris está no campo afastado e tem um diâmetro infinitesimal comparado ao diâmetro do feixe;
- a mudança não-linear na fase da onda $\Delta\phi_{NL}$ (eq. 2.38) é pequena ($|\Delta\phi_{NL}^E| \ll 1$);

obtemos para a transmitância normalizada da iris, Γ , a seguinte expressão:

$$\Gamma(z) = \frac{P(z)}{P(|z| \gg z_o)} = 1 + \frac{4\Delta\Phi_o x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)} \quad (2.40)$$

sendo $x = z / z_o$, e

$$\Delta\Phi_o = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{4\pi L_{ef} I_o}{c n_o} n_2 \quad (2.41)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, I_o a intensidade do feixe de luz laser sobre o eixo de propagação ($r = 0$) na posição do foco ($z = 0$) e $L_{ef} = (1 - \exp[-\alpha_o L]) / \alpha_o$ sendo L a espessura da amostra. Um gráfico da transmitância normalizada é mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3: Gráfico típico da transmitância normalizada Γ segundo o modelo de Sheik-Bahae e col. [21].

O gráfico que representa a transmitância normalizada em função da posição apresenta algumas características que serão utilizadas como parâmetros para determinar o grau de ajuste de nossos resultados aos modelos: 1) é uma curva simétrica em relação a $\Gamma = 1$; 2) a distância Δz_{p-v} sobre o eixo z entre o pico e o vale (posições da amostra para máxima e mínima transmitância da íris) é $\Delta z_{p-v} = 1,7 z_o$, independente da intensidade incidente sobre a amostra; 3) pode se mostrar que a diferença de transmitância entre o pico e o vale $\Delta\Gamma_{p-v}^{S-B}$ é proporcional a n_2 segundo a relação

$$\Delta\Gamma_{p-v}^{S-B} = 0,406 |\Delta\Phi_o|. \quad (2.42)$$

Modelos de Lente Térmica

A expressão *Lente Térmica* é usada para descrever a propagação não-linear de um feixe de laser gaussiano que incide numa amostra, a qual é aquecida pela energia absorvida do laser. Este é um processo tipicamente não local, a diferencia da não-linearidade de tipo eletrônica, devida a existência da difusão do calor no meio. O aquecimento $\Delta T(\mathbf{r}, t)$ da amostra induz um gradiente transversal no índice de refração n , sendo a variação não-linear do índice de refração, $\Delta n(\mathbf{r}, t)$, dada pela expressão:

$$\Delta n(\mathbf{r}, t) = \frac{dn}{dT} \Delta T(\mathbf{r}, t) \quad (2.43)$$

Portanto, a mudança $\Delta\phi_{NL}$ na fase da onda do feixe incidente será dada pela expressão:

$$\Delta\phi_{NL}(\mathbf{r}, t) = \frac{2\pi}{\lambda} L \frac{dn}{dT} \Delta T(\mathbf{r}, t) \quad (2.44)$$

A partir destas expressões básicas, diferentes modelos da curva de transmitância numa varredura-z foram propostos [12–15]. As diferenças entre estes modelos estão basicamente nas hipóteses sobre a distribuição do calor dentro da amostra, a qual determina o perfil do atraso de fase da onda. As hipóteses básicas comuns a todos eles são: 1) o meio é radialmente isotrópico na condutividade térmica; 2) o fenômeno da convecção não está presente; 3) a absorção óptica não é muito grande, de forma tal que o diâmetro do

feixe não mude apreciavelmente no seu percurso dentro da amostra. Por tal motivo, o aumento de temperatura ΔT será função somente de r e t .

O aumento da temperatura pode ser obtido resolvendo a equação da condução de calor com as condições de contorno e condições iniciais apropriadas:

$$c\rho \frac{\partial [\Delta T(r, t)]}{\partial t} = \frac{dQ}{dt}(r, t) + k \nabla^2 [\Delta T(r, t)] \quad (2.45)$$

onde k é a condutividade térmica e $\frac{dQ}{dt}$ é a taxa de calor por unidade de volume gerada no ponto r :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta I(r)}{l} \cong I_o(r) \alpha = \frac{2(0,24P)\alpha}{\pi w^2} \exp(-2r^2/w^2) \quad (2.46)$$

sendo w o raio do feixe gaussiano.

As expressões teóricas consideradas nos ajustes de nossos resultados experimentais foram as derivadas por Carter e col. [14]. Utilizando a aproximação de uma distribuição de calor com perfil parabólico (proporcional a r^2) e a situação estacionária, a expressão teórica que se obtém para a transmitância normalizada $\Gamma(z)$ é:

$$\Gamma_{par}(z) = \frac{P(z, t=0) - P(z, t=\infty)}{P(z, t=\infty)} = \theta \frac{2x}{1+x^2} + \theta^2 \frac{1}{1+x^2} \quad (2.47)$$

sendo $x = z/z_o$ e

$$\theta = \alpha L P_o \left(-\frac{dn}{dT} \right) / k\lambda \quad (2.48)$$

onde α é o coeficiente de absorção linear e P_o a potência incidente do laser na posição

do foco ($z = 0$). No cálculo da transmitância normalizada é utilizado um processo de normalização adequado ao caso de uma varredura- z com resolução temporal¹. Considera-se $P(z \rightarrow \infty, t) \equiv P(z, t = 0)$, ou seja, quando um feixe laser incide sobre uma amostra a partir de um certo instante ($t = 0$), inicialmente não existe efeito não-linear pois não houve o tempo suficiente para absorver calor. Conforme o tempo vai passando, a mudança no índice de refração vai sendo mais evidente. A transmitância da amostra para $t = 0$ será a mesma que aquela quando posicionada em $|z| \gg z_o$ ($z \rightarrow \infty$) em relação ao foco da lente.

Como no caso do modelo de Sheik-Bahae, a diferença na transmitância nas posições do pico e do vale, $\Delta\Gamma_{pv}^{L-T}$, pode ser relacionada de uma forma simples ao parâmetro θ . Após um cálculo simples e com a suposição de que $\theta \ll 1$ obtemos:

$$\Delta\Gamma_{pv}^{L-T} \cong 2\theta \quad (2.49)$$

Em relação à dependência temporal do sinal, o modelo prevê:

$$P(t) = P(0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + t_c/2t} \left(\frac{2x}{1 + x^2} \right) + \left[\frac{\theta}{1 + t_c/2t} \right]^2 \left(\frac{1}{1 + x^2} \right) \right\}^{-1} \quad (2.50)$$

onde

$$t_c = \frac{w^2 \rho C}{4k}$$

¹vide seção 3.1.1

ρ é a densidade e C o calor específico da amostra. t_c é uma constante de tempo característica do processo de difusão do calor e que depende do raio do feixe incidente na amostra ($w = w(z)$).

Se consideramos que a lente térmica é naturalmente aberrada, a expressão da distribuição do calor dentro da amostra terá mais termos além do quadrático. Neste caso a transmitância normalizada será dada pela expressão:

$$\Gamma_{aberr}(z) = \frac{P(z, t=0) - P(z, t=\infty)}{P(z, t=\infty)} = -1 + \left\{ 1 - \theta \arctan\left(\frac{2x}{3+x^2}\right) + \left[\frac{\theta}{2} \arctan\left(\frac{2x}{3+x^2}\right)\right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln\left(\frac{1+x^2}{9+x^2}\right)\right]^2 \right\}^{-1} \quad (2.51)$$

2.4.2 Relação entre os modelos de Sheik-Bahae e da Lente Térmica

As hipóteses básicas dos modelos de Sheik-Bahae e da Lente Térmica Parabólica conduzem a formulações semelhantes das mudanças de fase sofrida pelo laser ao passar pelo meio não-linear. Esta semelhança pode ser expressa matematicamente após fazermos algumas aproximações.

Lembrando que o processo de normalização do modelo de Sheik-Bahae-Zilio se expressa como

$$\Gamma_{S-B}(z, \tau) = \frac{P(z, t=\tau)}{P(z, t=0)}, \quad (2.52)$$

e o do modelo da Lente Térmica como

$$\Gamma_{L-T}(z, \tau) = \frac{P(z, t=0) - P(z, t=\tau)}{P(z, t=\tau)}, \quad (2.53)$$

a relação entre eles a pode ser escrita como:

$$\Gamma_{L-T}(z, \tau) = \frac{1}{\Gamma_{S-B}(z, \tau)} - 1 . \quad (2.54)$$

Ambos os gráficos apresentam a configuração de pico e vale, mas nas posições trocadas. Chamando z_1 a posição do pico no modelo de L-T (o vale no modelo de S-B) e z_2 a posição do vale no modelo de L-T (o pico no modelo de S-B), a diferença de transmitância entre as posições z_1 e z_2 é:

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma_{L-T}(z_1, z_2) &= \Gamma_{L-T}(z_1) - \Gamma_{L-T}(z_2) \\ &= \frac{1}{\Gamma_{S-B}(z_1)} - \frac{1}{\Gamma_{S-B}(z_2)} \\ &= \frac{\Delta\Gamma_{S-B}(z_2, z_1)}{\Gamma_{S-B}(z_1) \Gamma_{S-B}(z_2)} \end{aligned} \quad (2.55)$$

No caso em que $\Gamma_{S-B}(z_1) \Gamma_{S-B}(z_2) \sim 1$ temos

$$\Delta\Gamma_{L-T} \cong \Delta\Gamma_{S-B} , \quad (2.56)$$

que leva à relação

$$\boxed{2\theta = 0,406 |\Delta\Phi_o|} . \quad (2.57)$$

Desta forma, o modelo de S-B, que está baseado num efeito puramente local, e o modelo de L-T, baseado num efeito estritamente não-local, em determinadas condições ($\theta \ll 1$), têm um limite comum.

Bibliografia

- [1] Y.R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley, New York 1984.
- [2] G.K.L. Wong e Y.R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 527 (1974).
- [3] D.V.G.L. Narashima Rao e S. Jayarama, *Phys. Rev. A* **10**, 2457 (1974).
- [4] B. Ya. Zel'dovich, N.F. Pilipetskii, A.V. Sukhov e N.V. Tabiryan, *JETP Lett.* **31** 264 (1980).
- [5] F. Simone, *Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals*, World Scientific, Singapore 1997.
- [6] F. Simone, *Liquid Crystals* **24**, 83 (1998).
- [7] P.G. de Gennes e J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (2^{da} edição), Oxford Univ. Press 1993.
- [8] W.H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach, New York 1980.
- [9] H. de Jeu e P. Bordewijk, *J. Chem. Phys.* **68**, 109 (1978).
- [10] I.C. Khoo, *Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*, John Wiley, New York 1995.

- [11] I.C. Khoo e S.T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, World Scientific, Singapore 1993.
- [12] C. Hu e J.R. Whinnery, *Appl. Opt.* **12**, 72 (1973).
- [13] S.J. Sheldon, L.V. Knight e J.M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).
- [14] C.A. Carter e J.M. Harris, *Appl. Opt.* **23**, 476 (1984).
- [15] S. Wu e N.J. Dovichi, *J. Appl. Phys.* **67**, 1170 (1990).
- [16] M.J. Weber, D. Milam W.L. Smith, *Opt. Eng.* **17**, 463 (1978).
- [17] S.R. Friberg e P.W. Smith, *IEEE J. Quantum Electronics* **QE-23**, 2098 (1986).
- [18] R. Aidar, L.L. Chase e S.A. Payne, *J. Opt. Soc. Am.* **B4**, 875 (1987).
- [19] W.E. Williams, M.J. Soileu e E.W. Van Stryland, *Opt. Commun.* **50**, 256 (1984).
- [20] A. Owyong, *IEEE J. Quantum Electronics* **QE-9**, 1064 (1973).
- [21] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan e E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).
- [22] P. Palffy-Muhoray, H.J. Yuan, L. Li, M.A. Lee, J.R. DeSalvo, T.H. Wei, M. Sheik-Bahae, D.J. Hagan e E.W. Van Stryland, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **207**, 291 (1991).
- [23] P.B. Chapple, J. Staromlynska, J.A. Hermann e T.J. Mckay, *J. Nonlinear Optical Physics and Materials* **6**, 251 (1997).

Capítulo 3

Aspectos Experimentais

‘O medo de coisas invisíveis é a semente natural daquilo
que todo mundo, em seu íntimo, chama de religião.’

Thomas Hobbes, *Leviatã* (1651)

3.1 Arranjo experimental da técnica varredura-z

A seguir daremos uma descrição do arranjo experimental montado para a realização das medidas e dos equipamentos utilizados no desenvolvimento desta tese. Um gráfico esquemático deste arranjo é mostrado na Figura 3.1.

O conjunto de lentes L_1 e L_2 de diferentes distâncias focais em ambos os lados do *chopper* tem uma dupla finalidade. Em primeiro lugar, se procura diminuir o tempo de subida do pulso incidente na amostra. Isto é uma necessidade do programa de aquisição para poder iniciar a detecção com resolução temporal. O tempo de subida deve de ser da ordem de $70\mu s$ ou menor. O segundo objetivo é o de obter um mecanismo para se

Figura 3.1: Esquema do arranjo experimental da técnica de varredura-z. $L_{1,2,3,4}$: lentes; Ch: *chopper*; BS: *beam splitter*; $D_{1,2}$: detectores; I: íris; A: amostra; PC: microcomputador com o programa de controle da experiência.

poder variar o diâmetro do feixe do laser. Com isto se consegue variar o grau de focalização do feixe sobre a amostra, o que permite estudar a resposta do meio em diferentes configurações.

O uso de uma íris pequena gera padrões de difração. Por tal motivo é necessário o uso de uma lente (L_4) entre a íris e o detector, com a finalidade de focalizar toda a luz que atravessa o diafragma sobre o detector.

O detector D_2 é o que mede a potência transmitida pela íris I. Já o detector D_1 mede a fração da potência desviada pelo *beam splitter* BS. Este sinal é usado tanto para corrigir o sinal de D_2 das flutuações da rede como também para atuar como um sinal de *trigger* no esquema da detecção com resolução temporal.

Para a experiência foi utilizado um laser de Nd:YVO_4 com um cristal dobrador de *Lithium Triborate* (LBO) da *Spectra Physics* (*Millenia II*) de 2W, contínuo (cw) que

fornece um feixe de laser com comprimento de onda $\lambda = 532nm$. O modo de oscilação do laser é o TEM₀₀ o qual gera na saída um feixe com perfil espacial gaussiano. Para evitar danificar a amostra por superaquecimento, iluminamo-la não com um feixe cw mas sim com pulsos do feixe de luz laser obtidos intercalando, entre o laser e a amostra, um obturador mecânico ou *chopper* da *Stanford Research Systems* (modelo SR540). O *chopper* permite obter pulsos maiores que $300\mu s$. O deslocamento da amostra foi realizado utilizando uma base transladora da *Newport*. Esta base permite movimentar a amostra com uma resolução da ordem de até $100nm$. O movimento é realizado em passos de comprimento e velocidade ajustáveis.

Os detectores utilizados foram fotodiodos de silício da *Hinds Instruments* com amplificadores acoplados.

O controle do experimento é feito através de um PC que dispõe de uma placa de aquisição de dados e programas de aquisição e controle desenvolvidos em nosso laboratório (Apêndice C) que permitem tanto a movimentação da base deslocadora da amostra como a aquisição dos sinais dos dois detectores.

Para as medidas de absorção não-linear(β), o arranjo é ligeiramente modificado. Para poder captar toda a luz transmitida pela amostra, é retirada a íris. Desta forma, toda a luz que chega à lente L₄ é captada pelo fotodetector D₂.

3.1.1 Técnica de varredura-z com resolução temporal

A presença de impurezas e imperfeições permanentes na amostra e/ou porta-amostra, pode gerar efeitos lineares espúrios, tais como espalhamento e figuras de difração, os quais variam com a posição da amostra devido ao fato que a amostra está sendo deslocada numa região onde o feixe do laser tem um diâmetro variável com a posição. Sendo assim, o sinal com a normalização proposta por Sheik-Bahe e col.¹ estaria afetado por estes efeitos. Oliveira e col.² propuseram um método de normalização que corrigiria o sinal, descontando estes efeitos espúrios.

Quando em $t = 0$ incide um feixe de luz laser sobre a amostra, a luz transmitida num primeiro momento é devida ao processo linear de refração. Nos primeiros instantes ainda não se acumulou suficiente calor para mudar o índice de refração linear da amostra. Com o decorrer do tempo, a amostra absorve luz, a qual é convertida em calor, e gera a mudança no índice de refração. Com efeito, o sinal no detetor que mede a luz transmitida pela amostra variará com o tempo. Esta variação da transmitância pode ser acompanhada com um osciloscópio e com o sistema de aquisição usando um fotodetector suficientemente rápido. A transmitância normalizada segundo este método seria:

$$\Gamma(z, t = \tau) = \frac{P(z, t = \tau)}{P(z, t = 0)} \quad (3.1)$$

ou seja, a transmitância normalizada obtém-se dividindo o sinal transmitido pela íris num tempo $t = \tau$ pelo sinal transmitido no instante $t = 0$. Um esquema da normalização utilizada é mostrado na Figura 3.2.

¹M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan e E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).

²L.C. Oliveira e S.C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2121 (1994).

Figura 3.2: Gráfico de um pulso luz usado para iluminar a amostra (pulso quadrado) e da resposta da amostra à excitação (por exemplo para $n_2 > 0$ e $z < 0$).

Na Figura 3.3 apresentamos uma resposta típica do cristal líquido liotrópico ($n_2 < 0$) para três posições: $z < 0$, $z = 0$ (posição do foco da lente) e $z > 0$.

A aquisição feita com resolução temporal não tem como única vantagem a possibilidade de descontar do sinal final os efeitos espúrios indesejáveis. Como se mostrará na Seção 2.4.1, o sinal da evolução temporal fornece informação sobre determinados parâmetros térmicos da amostra, e permite, também, realizar diferentes tipos de normalizações propostas por outros modelos.

Figura 3.3: Transmitância de um cristal líquido liotrópico ($n_2 < 0$) para três posições diferentes relativas ao foco. Para $z < 0$ vemos que a resposta para um pulso quadrado é um sinal que cresce com o tempo. Já para $z > 0$, o sinal diminui com t . Para $z = 0$, a resposta é um pulso quadrado.

3.2 Amostras

3.2.1 Preparação

As amostras de cristal líquido liotrópico estudadas no transcurso desta tese foram misturas de laurato de potássio ($\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{COOK}$), 1-decanol ($\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{CH}_2\text{OH}$) e água. As fases investigadas desta mistura foram a isotrópica e a nemática calamítica.

O laurato de potássio (LK) foi sintetizado e recristalizado em etanol absoluto no Laboratório de Química do Instituto de Física da USP. O processo de obtenção é o seguinte: o LK é resultado da reação de neutralização entre o Ácido Láurico e o Hidróxido de

Potássio. A reação é realizada em etanol. Após o final da reação, o LK é recristalizado (4 vezes) num processo de resfriamento. Após a cristalização, a solução é filtrada e o preparado é seco à vácuo.

O 1-decanol (DeOH) é da *Fluka*, mas é utilizado após ser purificado no Laboratório de Química.

A água utilizada na preparação das amostras é destilada e deionizada também no mesmo laboratório.

As misturas são preparadas dentro de tubos de ensaio devidamente limpos e secos. Qualquer tipo de impureza dentro do tubo tem como consequência que a mistura não apresente a fase esperada para a concentração relativa dada dos seus componentes. Para a pesagem das massas foi utilizada uma balança eletrônica. Esta balança permite uma precisão nas medidas da ordem de $5 \times 10^{-4}g$. Após a mistura ter sido preparada, os tubos são fechados e selados com um filme de parafina para evitar a perda de água e álcool. A seguir, com ajuda de um agitador mecânico, um agitador ultrasônico e de uma centrifugadora, procuramos obter uma mistura homogênea. Devido ao processo de esterificação que ocorre na amostra, esperamos aproximadamente 3 dias até que a amostra se estabilize para começar a fazer as medidas. Após este período acrescentamos o ferrofluido à amostra. O ferrofluido utilizado na orientação das amostras foi uma suspensão aquosa de grãos de magnetita (Fe_3O_4) com dupla surfactação de ácido oleico da *Ferrofluidics Corp*. A dupla surfactação dos grãos magnéticos tem como objetivo produzir uma repulsão estérica entre eles evitando a aglomeração dos mesmos. Com as concentrações de ferrofluido utilizadas existem aproximadamente 10^5 micelas por cada grão de magnetita.

Como indicamos na Seção 1.3, à amostra liotrópica na fase nemática calamítica é adicionada uma pequena quantidade de ferrofluido para ajudar na orientação. Porém, o ferrofluido tem uma outra propriedade que é a de atuar como um corante. Sua coloração

escura indica que tem a propriedade de absorver luz. Como indicamos na Seção 2.2.2, as propriedades ópticas não-lineares de origem térmica são governadas principalmente pelo seu coeficiente linear de absorção óptica α_o . Sendo assim, a adição de maior ou menor quantidade de ferrofluido se traduz numa maior ou menor resposta do meio. Por tal motivo, tivemos o cuidado especial de dopar todas as amostras com a mesma quantidade de ferrofluido, inclusive as amostras na fase isotrópica. Como nas amostras de cristal líquido liotrópicas a maior parte delas é água ($\sim 65\%$ em massa), seu coeficiente de absorção linear no caso das amostras sem o doping de ferrofluido é aproximadamente o da água ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Este coeficiente é muito pequeno e, em consequência, uma amostra liotrópica sem ferrofluido tem uma resposta óptica não-linear também muito pequena.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($\simeq 23^\circ\text{C}$). As seqüências de fases e as respectivas temperaturas de transição das amostras liotrópicas A, B, C e D (seção 4.3), todas elas na fase nemática calamítica à temperatura ambiente, estão apresentadas na Tabela 3.1. Nesta Tabela, as temperaturas foram determinadas com uma precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

3.2.2 Acondicionamento

Dois aspectos muito importante que devem ser cuidados na construção do porta-amostra são o da qualidade do vidro usado para tal fim e o da limpeza deste.

Em geral, um vidro de má qualidade apresenta impurezas em seu volume e imperfeições em sua superfície, que tem como resultado a geração de efeitos espúrios de espalhamento e figuras de difração, os quais nem sempre o processo de normalização descrito na Seção 3.1.1 consegue corrigir. Os porta-amostras utilizados foram feitos a partir de lâminas de vidro de microscopia óptica de 1mm de espessura.

Com relação à limpeza dos vidros, o processo tem várias etapas. Primeiramente

Tabela 3.1: Temperaturas de transição T_1 e T_2 e fase abaixo da temperatura de transição T_1 , F_{BT} , das amostras liotrópicas nemáticas calamíticas à temperatura ambiente A, B, C e D (ver seção 4.3).

Amostra	F_{BT}	$T_1 (^{\circ}C)$	$T_2 (^{\circ}C)$
A	N_{BX}	16	44.5
B	ISO	17	38
C	ISO	11	46
D	ISO	16	47
$F_{BT} \xrightleftharpoons{T_1} N_C \xrightleftharpoons{T_2} ISO$			

o vidro é lavado com detergente para eliminar gorduras, a seguir é lavado com acetona e enxaguado com abundante água destilada e deionizada. Logo deixamos o vidro por uma hora numa solução de ácido sulfúrico e dicromato de potássio. Isto remove qualquer impureza residual da superfície do vidro. A seguir enxaguamos novamente com abundante água destilada e deionizada e deixamos secar na estufa.

Após a limpeza dos vidros, procedemos a um tratamento nas superfícies internas do porta-amostra, quando este último estiver destinado a uma amostra nemática calamítica. Este tratamento conhecido como *rubbing*, consiste no esfregamento da lâmina com um pano limpo e suave, sempre na mesma direção. Esta direção será a de orientação planar da amostra. Este procedimento cria uma anisotropia na superfície que ajuda no processo de orientação, no caso da fase nemática calamítica, mas cuja natureza ainda não é bem compreendida. Porém, esta anisotropia gerada por esfregamento tem um tempo de decaimento da ordem de 1 dia. Por este fato, a cela era preparada no dia em que era realizada

Figura 3.4: Esquema do porta-amostra utilizado nas medidas de varredura-z.

a medida de varredura-z.

Uma vez feito o *rubbing* nas lâminas, iniciamos a construção do porta-amostra. A espessura do porta-amostra é conseguida usando espaçadores de *teflon*. As espessuras elegidas para confeccionar os porta-amostras foram de $200\mu m$ e $400\mu m$.

A etapa final da preparação do porta-amostras é a colagem dos vidros. A colagem é efetuada com uma cola *epoxi*. O aspecto geral de um porta-amostra pode-se ver na Figura 3.4.

A colagem e a selagem do porta-amostra são feitas pela borda exterior para evitar o contato da cola com o cristal líquido.

Para o caso de uma fase nemática calamítica, uma vez preenchido o porta-amostra é feita a orientação da amostra. Para isso posicionamo-la entre os pólos de um eletroímã. O campo gerado pelo eletroímã é da ordem de 1Tesla. Este campo é o suficiente para obter uma orientação planar excelente em aproximadamente 45 minutos.

Uma vez orientada a amostra no eletroímã, ela já está pronta para a realização da experiência de varredura-z. Com o objetivo de manter a orientação da amostra durante

as medidas, a amostra é posicionada, no deslocador, num suporte junto com um par de ímãs permanentes (vide Figura 3.5). O campo gerado por este ímãs é da ordem de 0,1 Tesla.

Figura 3.5: Esquema do arranjo utilizado para manter a orientação da amostra liotrópica nemática. Também é mostrada a configuração geométrica entre o campo magnético $\mathbf{H}$, o diretor $\mathbf{n}$ e as polarizações do campo óptico incidente $\mathbf{E}$.

3.3 Tratamento dos dados experimentais

Num trabalho experimental, a atribuição de uma incerteza aos resultados obtidos nunca é um aspecto trivial.

“A avaliação de incerteza não é uma tarefa de rotina, nem um trabalho puramente matemático; depende do conhecimento detalhado da natureza do mensurando e da medição. Assim, a qualidade e utilidade da incerteza apresentada para o resultado de uma medição dependem, em última instância, da compreensão, da análise crítica e da integridade daqueles que contribuíram para atribuir o valor à mesma”

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, (Internacional Organization for Standardization, Geneve 1993).

Como indicamos nas seções anteriores, adotamos certos procedimentos para, senão anular, diminuir o máximo possível as variações no sinal medido, as quais têm origem em diversas fontes externas ao meio que se investiga. Porém, existem flutuações estatísticas na resposta do meio. Estas flutuações são as que serão consideradas agora.

O programa de aquisição foi preparado para que em cada posição que a amostra assume durante uma varredura-z, adquira um conjunto de 5 ciclos consecutivos. O *software* calcula uma média destes 5 ciclos para cada posição e os guarda num arquivo que cria *a priori*. Para uma mesma amostra, em geral são feitas 5 varreduras-z consecutivas. A curva que representa nosso resultado de uma medida de varredura-z para uma determinada amostra e determinada configuração experimental (fase, potência incidente, *beam waist*, etc.) é a curva média das 5 curvas efetivamente obtidas. O procedimento de obter a curva média é realizado através do *software* comercial *Origin*. As barras de erros atribuídas aos

pontos experimentais que formam a curva de varredura- z final, são as *incertezas padrões* atribuídas pelo programa *Origin* a estes pontos médios.

Uma observação que deve ser feita é a seguinte: é provável, como foi observado algumas vezes durante a realização das medidas, que existam variações suscetíveis de serem observadas na qualidade do vidro, de um ponto para o outro. Ante isto, adotamos o critério de realizar, nestes casos, várias medidas, fazendo incidir o feixe em diferentes pontos sobre o porta-amostra. O resultado final desta série de medidas novamente é a média das medidas. Esperamos, desta forma, dar conta desta flutuação estatística na condição do porta-amostra e da flutuação estatística na resposta do meio.

O ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos foi feito usando, também, o programa *Origin*. A partir destes ajustes obtemos informação de determinados parâmetros físicos do meio. Como incerteza destas grandezas adotamos não as fornecidas pelo programa, mas sim as obtidas segundo um outro critério. A partir dos valores dos parâmetros das curvas obtidas pelo *software* (segundo o método dos mínimos quadrados), variamos estes até observar que a curva se afasta da faixa de $\pm\sigma$ ao redor do ponto experimental, onde σ é a incerteza associada a reprodutibilidade das medidas, como discutimos no parágrafo anterior. O motivo para adotar este critério é que acreditamos que as incertezas fornecidas pelo programa de ajuste não refletem as variações observadas, subestimando-as.

Capítulo 4

Resultados Experimentais e Discussão

‘A intuição, não testada e não comprovada, é uma garantia insuficiente da verdade.’

Bertrand Russell, *Mysticism and Logic*, 1929.

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos na pesquisa das propriedades ópticas não-lineares dos cristais líquidos liotrópicos utilizando a técnica de varredura-z. Na primeira parte, apresentaremos os resultados das medidas de varredura-z que mostram as características básicas desta resposta óptica nos liotrópicos. Em particular, indicaremos qual o comportamento deste meio em função da potência incidente, da orientação relativa do diretor e da polarização do feixe, e da contribuição do ferrofluido. Nesta parte ainda, os resultados serão analisados à luz do modelo de de Jeu, desenvolvido no Capítulo 2, e dar-se-á uma justificativa fenomenológica da afirmação que na escala temporal dos milissegundos a não-linearidade observada é térmica. Na segun-

da parte, apresentaremos os ajustes dos resultados aos modelos teóricos e os estudos da resposta óptica não-linear em função das concentrações relativas dos componentes. Estes resultados serão interpretados mediante a informação que dispomos sobre a estrutura microscópica das diversas fases.

A mistura liotrópica estudada foi a de LK, 1-DeOH e água com diversas composições relativas, nas fases nemática calamítica N_C e isotrópica ISO. Suas composições, em porcentagem em massa(%m), são da seguinte ordem: LK ($\sim 27\%m$), 1-DeOH ($\sim 7\%m$) e água ($\sim 66\%m$). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($\simeq 23^\circ C$). A lente L_3 tem uma distância focal $f = 8,83mm$. O valores do *beam waist* e do parâmetro confocal, determinados com a técnica descrita no Apêndice A foram $w_o \simeq 15 \pm 2 \mu m$ e $z_o \simeq 1,3 \pm 0,3 mm$, respectivamente. As amostras utilizadas tinham uma espessura $L = 200 \mu m$.

4.1 Caracterização da resposta óptica não-linear

Nesta Seção serão expostas as principais características da resposta óptica não-linear dos liotrópicos. As características analisadas serão seu caráter geral, a influência do ferrofluido, a dependência com a potência e o caráter temporal.

Em todas as medidas de varredura-z realizadas com cristais líquidos liotrópicos, com e sem ferrofluido, e nas diversas fases e configurações geométricas no caso da fase nemática ($\hat{n} \parallel \mathbf{E}$ e $\hat{n} \perp \mathbf{E}$), o comportamento óptico não-linear é o que corresponde a um $n_2 < 0$ ¹. Ou seja, a curva de transmitância normalizada segundo o modelo de S-B, apresenta a configuração característica de pico ($z < 0$) e vale ($z > 0$). Gráficos característicos das curvas de transmitância, obtidos com as normalizações segundo os modelos de S-B e de

¹ver capítulo 3

L-T e dos respectivos ajustes, são mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2. Estes gráficos foram realizados com um mesmo conjunto de dados experimentais obtidos com uma amostra de LK, 1-DeOH e água numa fase nemática, na configuração $\hat{n} \parallel \mathbf{E}$ dopada com ferrofluido ($\simeq 1,4 \times 10^{13} \text{ grãos/ml}$). Isto é possível devido à aquisição com resolução temporal, como discutido no Capítulo 3. No caso particular da medida apresentada nas Figuras 4.1 e 4.2, a potência incidente sobre a amostra é de 94 mW e o tempos τ de duração do pulso de feixe laser são da ordem de 30 ms . Nas Figuras 4.1 e 4.2, as barras de erros exprimem também a reprodutibilidade das medidas. Como se pode observar nestas figuras, o ajuste dos pontos experimentais ao modelo de S-B é melhor que o ajuste ao modelo de L-T. Especificamente, o ajuste ao modelo de L-T não é bom na região de valores de $|z| > |z_{p,v}|$. Os valores experimentais da transmitância decrescem mais rapidamente aos valores assintóticos do que previsto pelo modelo. Uma discussão aprofundada deste aspecto será feita na Seção 4.2.

Os valores obtidos de n_2 para todas as fases (nemática e isotrópica) e em todas as configurações relativas entre o diretor e a polarização do feixe de laser (fase nemática) são da ordem de -10^{-6} esu . Por sua vez, os ajustes dos dados experimentais de todas as medidas de varredura-z, segundo o modelo de lente térmica, dão como resultado um coeficiente termoótico $dn/dT \sim -10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e uma condutividade térmica $k \sim 10^{-1} \text{ W/m}^\circ\text{C}$. Todos os valores de dn/dT estiveram muito próximos ao valor correspondente da água pura ($dn/dT \simeq -10,4 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Propomos que na escala de tempo de milissegundos, a origem da não-linearidade óptica nos liotrópicos é devida a um efeito térmico. Sustentamos esta proposta nas considerações seguintes. A primeira é em relação às características elétricas e magnéticas dos liotrópicos. As micelas não possuem um momento dipolar elétrico resultante. Por sua vez, a mesofase liotrópica apresenta uma pequena anisotropia na susceptibilidade diamag-

Figura 4.1: Gráfico característico da resposta de uma amostra liotrópica nemática numa medida de varredura-z, quando normalizada segundo o modelo de S-B. A linha sólida representa o ajuste segundo o modelo de S-B (expressão 2.40). A sensibilidade de nosso arranjo experimental permite medir distorções de fase da ordem de $\lambda/400$.

Figura 4.2: Gráfico característico da resposta de uma amostra liotrópica nemática numa medida de varredura- z , quando normalizada segundo o modelo de Lente Térmica. A linha sólida representa o ajuste segundo o modelo de L-T (expressão 2.47).

nética $\Delta\chi_m$ da ordem de 10^{-8} em unidades *cgs* [1]. Por tal motivo, o acoplamento entre o diretor e o campo magnético do feixe de luz laser é muito fraco. O campo magnético do feixe, para as potências utilizadas ($P \sim 100 \text{ mW}$), é da ordem de 1 Gauss . Portanto a energia de interação magnética com o campo óptico $(-\frac{1}{2}\mu_o^{-1}\Delta\chi_m(\mathbf{B} \cdot \mathbf{n})^2)$ é da ordem de $4 \times 10^{-26} \text{ erg}$ [2], muito menor do que energia térmica ($\sim kT$) à $T = 23^\circ \text{C}$ a qual é $\sim 4 \times 10^{-14} \text{ erg}$. Um segundo fato importante é baseado no trabalho de de Gennes e col. [3]. Segundo estes autores, a presença do ferrofluido, em quantidades superiores à concentração mínima (da ordem de 10^9 para um porta-amostra de $200 \mu\text{m}$ de espessura), determina que o campo magnético mínimo para orientar uma amostra seja da ordem de 100 Gauss (sem o ferrofluido, o campo mínimo é da ordem de 10^4 Gauss). Estes fatos

indicam que a interação do tipo magnética devida ao campo óptico não contribui à não-linearidade observada. Desta forma mostramos que é altamente improvável que o efeito não-linear observado possa ser associado a uma variação em S devido ao acoplamento magnético e/ou elétrico. Por outro lado, variações em S e ρ podem ser devidas a um processo de aquecimento da amostra pelo laser.

Uma característica da resposta óptica não-linear nos liotrópicos, é o fato que na fase nemática calamítica $n_2 < 0$ e $\frac{dn}{dT} < 0$ nas duas configurações relativas entre o diretor e a polarização do feixe incidente. Ou seja $n_{2||,\perp} < 0$ e $\frac{dn_{||,\perp}}{dT} < 0$. Também se verifica, em geral, que $|n_{2||}| > |n_{2\perp}|$. Em relação aos termotrópicos, na escala dos milissegundos, em geral $n_{2||} < 0$ e $n_{2\perp} > 0^2$. O comportamento do coeficiente termoótico nos termotrópicos pode ser explicado a partir das equações 2.35 e 2.36. Nos termotrópicos a dependência do índice de refração com a temperatura é devida principalmente ao efeito da temperatura sobre o parâmetro de ordem, tendo sobre a densidade um efeito menos importante. Um incremento na temperatura sempre induz uma diminuição no grau de ordem da amostra e na densidade, portanto um $\Delta T > 0$ gera um $dS/dT < 0$ e $d\rho/dT < 0$. Portanto em geral $\Delta n_{//}$ é sempre negativo, enquanto que $\Delta n_{\perp}$ pode ser positivo ou negativo. Como se mostrará no final deste Capítulo, é possível propor uma interpretação do comportamento do parâmetros dn/dT no caso dos liotrópicos usando o mesmo formalismo dos termotrópicos (seção 2.2.2), com o adendo das considerações sobre as mudanças na microestrutura da micela que acontecem em função da temperatura.

²A única exceção é o T15. Ver referência [4].

4.1.1 Contribuição do Ferrofluido

Como indicamos na Seção 1.3, o doping com ferrofluido não modifica os valores da birrefringência óptica linear nem os valores do índice de refração. Porém, é de se esperar que a quantidade de ferrofluido influa na resposta óptica não-linear do meio quando no caso de uma não-linearidade óptica de origem térmica.

Na Figura 4.3 são mostradas três curvas de varredura-z, segundo a normalização de S-B, obtidas com duas amostras na fase isotrópica com diferentes quantidades de ferrofluido e uma amostra sem ferrofluido. Por se tratar de uma mesofase isotrópica, não foram utilizados ímãs nas medidas de varredura-z. A composição da amostra, denominada M₁, expressa em porcentagem em massa (%m) é: LK(27,041 %m), 1-DeOH(6,409 %m) e Água(66,55 %m). As concentrações de ferrofluido (FF) utilizadas nas amostras dopadas foram: $c_1 = 1,4 \times 10^{13} \text{ grãos/ml}$ e $c_2 = 0,7 \times 10^{13} \text{ grãos/ml}$. À amostra sem a dopagem de ferrofluido foi atribuída a nomenclatura c_3 para efeito da apresentação no gráfico. Como pode-se observar na Figura 4.3, quanto maior a quantidade de ferrofluido, tanto maior a resposta óptica não-linear. A Tabela 4.1 contém os valores de n_2 obtidos do ajuste dos pontos experimentais ao modelo de S-B.

Para avaliar a contribuição do ferrofluido ao sinal observado, fizemos medidas de varredura-z com uma amostra de água e ferrofluido, com a concentração c_1 . A Figura 4.4 apresenta um gráfico comparando as curvas de varredura-z obtidas com amostras isotrópicas dopadas com ferrofluido com diferentes concentrações e a solução aquosa de ferrofluido. Todas as medidas foram feitas nas mesmas condições de espessura ($200\mu\text{m}$), potência incidente ($\sim 94\text{mW}$) e tempo de exposição da amostra ao feixe ($\sim 30\text{ms}$).

Por sua vez, medidas de varredura-z feitas com água destilada e deionizada somente, e nas mesmas condições experimentais, não forneceram curvas com a configuração de pico e vale característicos, dentro de nossa precisão experimental.

Tabela 4.1: Tabela contendo os valores de n_2 obtidos com as amostras liotrópicas com diferentes conteúdos de ferrofluido. A concentração c_3 corresponde a amostra sem ferrofluido.

Concent. de FF	$n_2 (\times 10^{-6} esu)$
c_1	$-4,0(5)$
c_2	$-2,4(3)$
c_3	$-1,00(12)$

Das Figuras 4.3 e 4.4 pode-se ver que o sistema cristal líquido-ferrofluido apresenta características únicas, do ponto de vista da óptica não-linear, diferentes dos sistemas constituintes, isto é, apenas o cristal líquido e apenas o ferrofluido. Um possível mecanismo que poderia estar presente nas amostras ferro-liotrópicas quando iluminadas pelo laser é o aquecimento indireto do liotrópico via os grãos de ferrofluido. Este mecanismo, chamado **hipertermia condutiva** [5], é bem conhecido nas aplicações biomédicas de fluidos magnéticos no tratamento de células cancerosas. O mecanismo usual da hipertermia de tecidos vivos em contato com fluidos magnéticos consiste em submeter os grãos do fluido magnético a um feixe de luz laser. A energia “absorvida” pelos grãos aumenta sua temperatura. Por efeito da condução térmica aumenta, portanto, a temperatura do tecido. Um mecanismo similar deve estar acontecendo numa amostra ferro-liotrópica. Os grãos magnéticos “absorvem” energia do feixe e aquecem a matriz liotrópica ao redor deles. Este incremento da temperatura modifica a densidade do meio e, na fase nemática, modifica o grau de alinhamento ou seja, o valor do parâmetro de ordem S . Desta forma surge o efeito óptico não-linear.

Como indicamos na Seção 1.3, os grãos do ferrofluido, na presença de uma campo

Figura 4.3: Curvas de varredura- z , segundo a normalização de S-B, obtidas com 3 amostras liotrópicas na fase isotrópica (M_1) e diferentes concentrações de ferrofluido. A amostra com concentração c_3 é a amostra sem ferrofluido.

magnético externo, alinham-se formando estruturas lineares (agulhas) que em princípio podem apresentar alguma anisotropia na absorção óptica. Para pesquisar isto, foram feitas medidas numa amostra liotrópica na fase isotrópica dopada com ferrofluido. As medidas foram feitas, aplicando um campo magnético na amostra e fazendo incidir o feixe com a polarização paralela e perpendicular à direção definida pelo campo magnético. Um gráfico característico destas medidas se encontra na Figura 4.5.

Como pode-se ver na Figura 4.5, existe uma pequena diferença entre as duas curvas. Acreditamos que esta anisotropia se deve a uma anisotropia na absorção óptica por conta das estruturas formadas pelos grãos, já que os grãos individualmente são aproximadamente

Figura 4.4: Gráfico comparativo das curvas de varredura- z obtidas com amostras liotrópicas isotrópicas M_1 , com diferentes quantidades de ferrofluido, e uma amostra de água com concentração c_1 de ferrofluido.

esféricos.

Embora exista uma anisotropia na absorção óptica linear do liotrópico devida à presença do ferrofluido, foi observado durante a realização das medidas na fase nemática que, dependendo da composição da amostra, existe uma anisotropia maior ou comparável à exibida na Figura 4.5. Esta anisotropia, dentro do modelo de lente térmica, é atribuída à condutividade térmica e a dn/dT . Por tal motivo consideramos que a análise dos resultados experimentais na fase nemática deva ser realizada levando em consideração estes fatos. Voltaremos a esse ponto mais adiante.

Figura 4.5: Gráfico característico da resposta de uma amostra liotrópica isotrópica M_1 dopada com ferrofluido (concentração c_1). Foi aplicado um campo magnético e as medidas de varredura- z foram feitas com a polarização do feixe paralela e perpendicular à direção de $\mathbf{H}$.

4.1.2 Dependência Temporal do Sinal

Um aspecto importante é o tempo de formação da lente térmica. Isto traz informação sobre os processos não radiativos de relaxação térmica.

Como indicamos na Seção 3, os pulsos de luz eram gerados com um *chopper*. O *duty cycle* utilizado foi de 50% (o determinado pela própria lâmina do *chopper*). Por tal motivo era preciso pesquisar se não haveria um superaquecimento da amostra. Este efeito poderia gerar uma interpretação incorreta dos dados experimentais. Se o tempo de relaxação térmica não é menor que o tempo no qual o feixe é bloqueado pela lâmina do *chopper*, no começo do próximo ciclo de luz, poderia existir uma “lente térmica residual” na amostra.

Para explorar este aspecto, foi feita uma pequena mudança no arranjo experimental. O *chopper* foi substituído por um *shutter*. Desta forma conseguíamos controlar o tempo de bloqueio do feixe de laser de forma tal a permitir que a amostra relaxasse completamente até o começo do próximo ciclo de luz. As medidas foram feitas nas mesmas condições experimentais de tempo de exposição ($\sim 33ms$), potência incidente, espessura e porta-amostra. O tempo de bloqueio escolhido com o *shutter* foi de 1 minuto. A aquisição foi feita via osciloscópio. As medidas com *shutter* e com *chopper* foram realizadas no mesmo dia e com a mesma amostra para poder comparar os resultados. Procedendo assim, evitamos variações que pudessem surgir devido ao fato de ter diferentes porta-amostras. O gráfico comparando as duas medidas de varredura-z é mostrado na Figura 4.6. Estas medidas foram feitas com um feixe laser de diâmetro menor ao utilizado para obter os resultados apresentados nas figuras anteriores. Por tal motivo a região “varrida” é maior.

Como pode-se ver na Figura 4.6 estas curvas são semelhantes dentro de nossa precisão experimental. Estas medidas também foram feitas utilizando pulsos de 16ms obtendo, novamente, um par de curvas semelhantes. Isto indica que o tempo de bloqueio do

Figura 4.6: Gráfico comparativo de duas curvas de varredura- z , obtidas com um *chopper* e um *shutter*, com o mesmo tempo de exposição ($\sim 33ms$) mas com diferentes tempos de bloqueio da luz: $\sim 33ms$ (*chopper*) e $2seg$ (*shutter*).

chopper (usualmente $\sim 33ms$) é superior ao tempo de relaxação térmica e portanto não existe acúmulo de calor entre um ciclo de luz e o seguinte. Uma estimativa da constante de tempo associada aos processos de difusão térmicos é dada pela expressão [6]:

$$t_c = \frac{w^2}{4D} \quad (4.1)$$

sendo D a difusividade do meio e w o raio do feixe na posição da amostra. Usando o valor de D encontrado por Bento e col. [7] para uma mistura liotrópica similar e usando o valor de w na posição de máximo da curva de varredura- z , obtemos $t_c \sim 1ms$. Este tempo é

uma ordem de grandeza menor que o tempo do pulso de laser utilizado. Desta forma foi escolhido o uso do *chopper* com um *duty cycle* de 50%.

A aquisição com resolução temporal permite, por sua vez, determinar o tempo de estabelecimento da lente térmica. Este é o tempo que transcorre até atingir um estado estacionário a partir do instante que a amostra começa a ser iluminada. Da análise das medidas obtemos um tempo da ordem de $35ms$. Um gráfico característico da evolução temporal do sinal, quando a amostra está posicionada após o foco da lente, é mostrado na Figura 4.7. É preciso fazer uma observação em relação às barras de erros indicadas na Figura 4.7. Este gráfico é o resultado de uma média de várias medidas previamente normalizadas pelo primeiro ponto ($P(t = 0)$). Este é o motivo pelo qual o primeiro ponto não possui uma barra de erro associada a ele e que os erros cresçam com o tempo.

Figura 4.7: Gráfico característico da evolução temporal da transmitância de uma amostra liotrópica.

O ajuste dos pontos experimentais ao modelo apresentado no Capítulo 2 (equação 2.50), conduz a valores de t_c da ordem de 1ms, em acordo com o valor obtido a partir da equação 4.1. Os valores de t_c dependem da composição relativa dos componentes da mistura. Isto tem origem na mudança dos valores da condutividade térmica do meio, como será mostrado na Seção 4.3.

4.1.3 Dependência do Sinal com a Potência Incidente

O modelo de L-T prevê (equação 2.48) que o parâmetro θ , que se obtém do ajuste dos dados experimentais, é proporcional à potência incidente. O comportamento característico de θ em função de P e dos coeficientes termoótics e condutividade térmica, dado pela expressão $\frac{\theta}{P} \propto \frac{dn}{dT} \times \frac{1}{k}$, são mostrados nas Figuras 4.8 e 4.9. A linha traçada nos gráficos é um ajuste da função linear e tem a finalidade de ajudar a visualizar a tendência geral dos pontos.

Pode-se concluir das Figuras 4.8 e 4.9 que, com os valores de potência utilizados neste trabalho e dentro da sensibilidade do arranjo experimental, as amostras liotrópicas não mudam as suas propriedades térmicas e termoótics com a potência incidente.

Figura 4.8: Gráfico característico da variação do parâmetro θ (modelo de L-T) com a potência incidente para uma amostra liotrópica.

Figura 4.9: Gráfico característico do comportamento da razão dos coeficientes θ e dn/dT (modelo de L-T) com a potência do feixe incidente.

4.1.4 Absorção Linear e Não-Linear

Um parâmetro óptico importante é o coeficiente de absorção linear α_o . Foram realizadas medidas de α com um espectrofotômetro modelo HP 8452A, o qual utiliza um feixe não polarizado. O valor de α_o com a concentração de ferrofluido $c_1 = 1,4 \times 10^{13} \text{ grãos / ml de amostra}$ e no comprimento de onda de 532 nm é $\sim 4,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Um gráfico característico da absorção linear de uma amostra liotrópica com ferrofluido é mostrado na Figura 4.10. Como pode-se ver na Figura 4.10 a amostra não apresenta absorção ressonante na região do visível. O valor obtido de α_o é uma ordem de grandeza maior que o da água [8]. Devido ao fato que o ferrofluido é o principal responsável pela absorção óptica, atribuímos o mesmo valor de α_o a todas as amostras liotrópicas, tanto nemáticas como isotrópica quando dopadas com a concentração c_1 de ferrofluido.

Em relação à absorção não-linear, foram feitas medidas tanto na fase nemática calamítica como na isotrópica com diversas potências incidentes e quantidades de ferrofluido, sendo que nenhuma delas apresentou, dentro de nossa precisão experimental, evidência alguma de absorção não-linear. Este fato parece estar de acordo com o espectro de absorção da amostra. As fases liotrópicas não apresentam absorção ressonante no comprimento de onda do laser utilizado ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

Figura 4.10: Absorção óptica linear de uma amostra liotrópica isotrópica M_1 dopada com ferrofluido com a concentração $1,4 \times 10^{13} \text{ grãos / ml}$.

4.2 Acordo dos resultados experimentais aos modelos teóricos

No Capítulo 2 foram apresentados diversos modelos, os quais são utilizados para ajustar as medidas experimentais de varredura- z . Estes modelos são desenvolvidos a partir de hipóteses que se diferenciam, entre outras coisas, na dependência espacial de Δn . Estes modelos fazem previsões em relação às características das curvas de varredura- z , características estas que podem ser usadas para avaliar as propriedades do sistema. Dentre as características que consideramos estão a distância pico-vale das curvas Δz_{pv} e a relação entre o parâmetro obtido do ajuste (θ no caso do modelo L-T e $\Delta\Phi_o$ no caso de S-B) e a potência incidente. Um outro critério que adotamos é o valor do parâmetro z_o

que intervem em todas as expressões e que pode ser medido de forma independente.

No transcurso das medidas foram feitos ajustes dos dados experimentais aos modelos de S-B e de L-T parabólica e com aberração. Lembramos que o modelo de L-T com aberração supõe uma distribuição radial da temperatura que não segue exatamente o perfil espacial do feixe pelo fato de existir um processo de difusão de calor. Já o modelo de L-T parabólica supõe uma distribuição espacial gaussiana de temperatura que tem a mesma largura que à da intensidade do feixe I . Também lembramos que a aquisição com resolução temporal permite que sejam aplicados diferentes procedimentos de normalização (S-B, L-T parabólica e L-T com aberração) a um mesmo conjunto de dados experimentais. O ajuste dos diversos modelos (equações 2.40, 2.47 e 2.51) foi feito usando o programa comercial *Origin5.0*. Para a realização do ajuste optamos por deixar variar livremente o parâmetro z_o . Desta forma o programa otimizava o valor de z_o para um melhor ajuste dos pontos experimentais.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram ajustes característicos das curvas de varredura- z , curvas obtidas com um mesmo conjunto de dados experimentais, aos modelos de L-T e de S-B. Os resultados apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12 foram obtidos com uma amostra nemática calamítica (composição: LK[3,18 %molar], DeOH[1,14 %molar], Água[95,68 %molar]), com uma dopagem de ferrofluido de $1,4 \times 10^{13} \text{ grãos} / \text{ml}$ e uma potência incidente sobre a amostra de 94 mW.

Das Figuras 4.11 e 4.12 resulta evidente que o modelo denominado S-B fornece um melhor ajuste aos pontos experimentais que o modelo de L-T.

A curva ajustada pelo modelo de L-T apresenta um desvio sistemático para valores de $|z| > |\Delta z_{pv}|/2$. Os resultados mostram que os valores experimentais da transmitância diminuem com uma taxa maior em relação a posição da amostra quando comparadas com a curva ajustada. Estes resultados parecem indicar a existência de dois regimes

Figura 4.11: Ajuste característico dos pontos experimentais ao modelo de L-T parabólica. Dados obtidos com uma amostra nemática calamítica.

térmicos dependendo da posição da amostra em relação ao foco do feixe gaussiano. É razoável que a temperatura da amostra varie com a sua posição em relação ao *beam waist* do feixe. Para obter uma maior compreensão do fenômeno, realizamos um ajuste dos dados experimentais apresentados na Figura 4.11 com o modelo de L-T parabólico em duas regiões: um ajuste foi feito levando em conta só os pontos próximos ao foco $|z| \leq 3,5mm$ (região ‘a’) e um outro ajuste levou em conta, principalmente, os pontos mais afastados do centro $|z| \geq 3,5mm$ e $|z| \leq 1mm$ (região ‘b’). Esta eleição é um tanto arbitrária, mas serve para evidenciar a existência de “domínios térmicos”. As Figuras 4.13 e 4.14 mostram o dois procedimentos de ajuste. Os valores de θ obtidos dos ajustes são apresentados na Tabela 4.2. Para efeito da comparação mostra-se, também, o ajuste dos pontos experimentais considerando todos os valores de z varridos no experimento de

Figura 4.12: Ajuste característico dos pontos experimentais ao modelo de S-B. Dados obtidos com uma amostra nemática calamítica.

z -scan ($|z| \leq 15\text{mm}$), e nomeamos essa região como a região ‘c’.

O ajuste dos pontos experimentais na região de z grandes forneceu valores de θ menores que o ajuste na região de z próxima ao foco. Estes resultados podem ser devidos a diferentes aspectos dos liotrópicos. Um deles é a grande quantidade de água presente nestes sistemas. O fato da condutividade térmica da água aumentar com a temperatura [8] poderia ser uma das fontes responsáveis pelos maiores valores de k obtidos com a amostra perto do foco do feixe. Não obstante, outros aspectos dos liotrópicos também tem que ser considerados. As condutividades térmicas podem, em princípio, ser dependentes da temperatura pois as micelas mudam a anisotropia de forma em função da temperatura [9]. Estas mudanças na estrutura microscópica das micelas podem também modificar as propriedades térmicas do meio. Neste contexto, os valores dos parâmetros k e dn/dT ,

Figura 4.13: Gráfico do ajuste dos dados experimentais apresentados na figura 4.11 ao modelo de L-T, considerando os pontos na região $|z| \leq 3,5 \text{ mm}$.

Tabela 4.2: Valores das condutividades térmicas e dos coeficientes termoóticos obtidos com uma amostra nemática calamítica a partir do ajuste ao modelo de L-T, nas regiões a, b e c.

região	$k_{//} [W/m^{\circ}C]$	$k_{\perp} [W/m^{\circ}C]$	$-\frac{dn_{//}}{dT} (10^{-5}^{\circ}C^{-1})$	$-\frac{dn_{\perp}}{dT} (10^{-5}^{\circ}C^{-1})$
a	$0,12 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	$7,9 \pm 1,0$	$5,1 \pm 0,9$
b	$0,07 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,2$
c	$0,12 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	$7,8 \pm 1,0$	$5,0 \pm 0,9$

Figura 4.14: Gráfico do ajuste dos dados experimentais apresentados na figura 4.11 ao modelo de L-T, considerando os pontos na região $|z| \geq 3,5\text{mm}$ e $|z| \leq 1\text{mm}$.

obtidos do ajuste na região ‘c’, devem ser considerados como valores efetivos, próximos aos obtidos com os ajustes aos pontos experimentais nas vizinhanças do foco do feixe (região ‘a’). Esta tendência pode ser constatada na Tabela 4.2.

Uma outra característica do ajuste aos modelos teóricos de S-B e L-T é o fato que os valores de z_o obtidos dos ajustes são, em geral, diferentes entre eles e em relação ao valor obtido da medida independente. O valor de z_o obtido a partir de uma medida independente é $z_o^{\text{exp}} \simeq 1,3 \pm 0,3\text{mm}$. Este valor depende, só, da distância focal da lente usada para focalizar o feixe laser e do diâmetro desse feixe. O ajuste ao modelo de S-B sempre fornece um valor aproximadamente igual ao determinado pela medida independente (z_o^{exp})³; já o modelo de L-T parabólico fornece um z_o aproximadamente igual à metade de z_o^{exp} e o modelo de L-T com aberração fornece um valor de z_o aproximadamente igual a um quarto

³vide apêndice A.1

do valor z_o^{exp} :

$$z_o^{S-B} \simeq z_o^{\text{exp}}; \quad z_o^{L-T\text{par}} \simeq \frac{1}{2}z_o^{\text{exp}}; \quad z_o^{L-T\text{aberr}} \simeq \frac{1}{4}z_o^{\text{exp}}$$

Comparando os valores de z_o obtidos com os diferentes modelos e o valor de z_o^{exp} , notamos que o resultado obtido com o modelo de S-B é da ordem de z_o^{exp} e com o modelo de L-T parabólica é da ordem de $z_o^{\text{exp}}/2$. Já o modelo de L-T com aberração fornece $z_o^{\text{exp}}/4$. Essa maior diferença entre o z_o^{exp} e $z_o^{L-T\text{aberr}}$ pode ser devida à hipótese de perfil não gaussiano de $\Delta n(r)$.

Finalmente é preciso salientar que a discrepância entre o modelo teórico de L-T e os nossos resultados experimentais pode-se dever a uma das hipóteses básicas. O modelo supõe que a distribuição de calor dentro da amostra tem simetria axial na direção de propagação do feixe, ou seja, a condutividade térmica é isotrópica na direção radial, podendo ser diferente na direção axial. No caso de uma amostra nemática calamítica com orientação planar, na configuração geométrica utilizada entre a polarização do feixe e o diretor nemático (ver Figura 3.5) é esperado que a condutividade térmica não tenha uma simetria radial em torno da direção de propagação do feixe (vide Figura 4.15).

Na configuração relativa entre a polarização do feixe e diretor utilizada com a fase nemática calamítica ($\hat{n} \parallel \mathbf{E}$ e $\hat{n} \perp \mathbf{E}$), a anisotropia na condutividade térmica deve ser levada em conta no cálculo da resposta óptica não-linear. Nesta configuração geométrica de interação entre o feixe laser e a amostra, a distribuição de calor ao redor da direção de propagação do feixe não tem simetria cilíndrica. A distribuição de calor que resulta, modifica substancialmente o perfil espacial da fase do feixe de laser à saída da amostra. A distribuição de temperatura $T(\mathbf{r})$ dentro da amostra, na configuração geométrica considerada, será dada pela solução da seguinte equação diferencial:

Figura 4.15: Esquema representativo dos eixos principais do tensor condutividade térmica e de seus autovalores $k_{\parallel}$ e $k_{\perp}$, para uma amostra nemática calamítica com orientação planar.

$$k_{\parallel} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_{\perp} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + k_{\perp} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -\alpha_i I, \quad (4.2)$$

onde consideramos um sistema de coordenadas cartesiano com a direção $\hat{x}/\hat{n}$ e onde o subíndice $i = \parallel, \perp$ dependendo da direção de polarização do feixe e que da conta de uma possível anisotropia na absorção óptica.

4.2.1 Relação entre o modelo de S-B e da L-T

Com o propósito de verificar a relação entre os modelos teóricos de S-B e L-T, expressa pela equação 2.57, fizemos medidas de varredura-z numa mistura liotrópica na fase isotrópica M_1 (seção 4.1.1) à temperatura ambiente e com diferentes concentrações de ferrofluido. A potência incidente sobre as amostras foi 94mW.

Os valores dos coeficientes $\Delta\Phi_o$ e θ , que são fornecidos pelo ajuste dos pontos experimentais aos modelos de S-B e L-T, respectivamente, bem como o valor de $|\Delta\Phi_o|/\theta$, se encontram na Tabela 4.3 onde os parênteses nas colunas de θ e $\Delta\Phi_o$ indicam os desvios padrões no último dígito e o parêntese na coluna de $|\Delta\Phi_o|/\theta$ indica o desvio percentual no valor obtido do quociente em relação ao valor teórico ($\simeq 4,926$).

Tabela 4.3: Valores dos coeficientes $\Delta\Phi_o$ e θ e do quociente $|\Delta\Phi_o|/\theta$.

FF($\times 10^{13}$ grãos/ml)	θ	$\Delta\Phi_o$	$ \Delta\Phi_o /\theta$
0,7	0,047(3)	-0,23(2)	4,89(0,6%)
1,4	0,078(2)	-0,41(1)	5,26(6,6%)

Dos dados da última coluna da Tabela 4.3, pode-se ver que existe um acordo razoável entre os valores obtidos e o representado pela relação 2.57.

4.3 Relação da resposta óptica não-linear com a estrutura da fase

Os cristais líquidos liotrópicos apresentam um diagrama de fases muito rico. Variando a temperatura e/ou a composição relativa, é possível transitar pelas diversas fases: nemáticas (calamítica, discótica e biaxial, sendo esta última observada só em liotrópicos), lamelares, isotrópica, “esponja”, etc

En vista da grande variedade de conformações possíveis nas mesofases liotrópicas, existe um interesse especial em pesquisar a resposta óptica não-linear de diversas fases com diferentes composições, todas elas nemáticas à temperatura ambiente (23°C). Todas as misturas pesquisadas por nós eram constituídas por LK, 1-DeOH e Água. As medidas foram realizadas nas mesmas condições experimentais: espessura $200\mu\text{m}$, potência incidente 94mW , $w_o = 15 \pm 2\mu\text{m}$, $z_o = 1,3 \pm 0,3\text{mm}$, ferrofluido ($\sim 1,4 \times 10^{13}$ grãos/ml). As composições das misturas estão descritas na Tabela 4.4, e a Figura 4.16 mostra a região pesquisada no diagrama de fases.

Na Figura 4.16 podem-se ver, também, as fronteiras do domínio nemático N_C investigado. Por fronteira entendemos as mesofases que estão próximas à região de interesse mas que não são nemáticas calamíticas. O domínio N_C está cercado pelas seguintes regiões: na região superior-esquerda, uma fase nemática discótica (amostras F_1 , F_2 e F_7); na região superior-direita, uma região de duas fases, constituídas pela coexistência das fases lamelar L_α e isotrópica (ISO) (amostras F_3 e F_4 respectivamente); na região inferior-direita temos novamente uma região lamelar (amostra F_5) e na região inferior-esquerda uma fase isotrópica ISO (amostra F_6). Todas estas fases foram identificadas usando técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, espalhamento e difração de raios X. As composições foram escolhidas de modo a manter constante a fração em relação à massa total (%m)

Tabela 4.4: Composições relativas, em porcentagem da massa total (% massa), das misturas liotrópicas pesquisadas. As incertezas nas composições são da ordem de 0,001% massa.

Amostra	LK (% massa)	1-DeOH (% massa)	Água (% massa)
A	28,097	7,123	64,780
AB	28,097	6,861	65,042
AC	28,415	7,123	64,462
AD	28,447	6,773	64,780
B	28,097	6,600	65,303
C	28,733	7,123	64,144
D	28,797	6,423	64,780
F ₁	27,570	7,650	64,780
F ₂	28,097	7,650	64,253
F ₃	28,725	7,511	63,762
F ₄	29,000	7,123	63,877
F ₅	29,250	5,970	64,780
F ₆	28,092	6,438	65,470
F ₇	27,627	7,123	65,250

Figura 4.16: Diagrama de fases ternário da mistura liotrópica de LK, 1-DeOH e Água onde estão indicadas as amostras investigadas neste trabalho. As composições são expressadas em porcentagem da massa total [%massa].

Tabela 4.5: Valores dos coeficientes $\Delta\Phi_o$ e θ das amostras nemáticas N_C pesquisadas.

Amostra	$\theta_{\perp}$	$\theta_{\parallel}$	$\Delta\Phi_{o\perp}$	$\Delta\Phi_{o\parallel}$
A	0,041(3)	0,074(4)	-0,21(1)	-0,39(2)
B	0,072(4)	0,143(5)	-0,27(1)	-0,55(3)
C	0,049(4)	0,054(4)	-0,22(1)	-0,34(2)
D	0,063(4)	0,088(5)	-0,321(2)	-0,45(2)
AB	0,056(2)	0,077(3)	-0,288(4)	-0,405(6)
AC	0,086(3)	0,123(5)	-0,44(2)	-0,62(3)
AD	0,066(4)	0,102(6)	-0,34(2)	-0,52(3)

de uma das componentes ao longo de determinadas direções. Todas as amostras foram preparadas tendo a amostra A como referência. Desta forma, as amostras A, AB e B tem em comum a porcentagem em massa de LK; as amostras A, AC e C tem constante a de 1-DeOH e as amostras A, AD e D a de água. Nas Tabelas 4.5 a 4.7 e nas Figuras 4.17 a 4.24 apresentamos os valores de θ , k , dn/dT , $\Delta\Phi_o$ e n_2 das diversas amostras pesquisadas.

A evolução dos diferentes parâmetros apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7, nas direções A→B, A→C e A→D do diagrama de fases, pode ser interpretada considerando as mudanças que acontecem na estrutura microscópica das micelas.

Direção A→B

Ao longo desta direção, a quantidade de LK permanece constante (28,097 %m) enquanto a de 1-DeOH decresce e a da água aumenta. Nesta direção a anisotropia na condutividade térmica decresce, muda de sinal e volta a crescer mudando novamente o sinal.

Figura 4.17: Condutividades térmicas das amostras A, AB e B.

Figura 4.18: Condutividades térmicas das amostras A, AC e C.

Figura 4.19: Condutividades térmicas das amostras A, AD e D.

Figura 4.20: Valores de n_2 das amostras A, AB e B.

Figura 4.21: Valores de n_2 das amostras A, AC e C.

Figura 4.22: Valores de n_2 das amostras A, AD e D.

Tabela 4.6: Valores dos parâmetros k e dn/dT das amostras do domínio N_C .

Amostra	k [W/m °C]		-dn/dT [10^{-5} °C $^{-1}$]	
	$k_{\perp}$	$k_{\parallel}$	$-dn_{\perp}/dT$	$-dn_{\parallel}/dT$
A	0,10(1)	0,16(2)	10,6($\pm 1,8$)	8,2(1,4)
B	0,10(1)	0,14(2)	4,7(8)	13(2)
C	0,13(2)	0,10(1)	4,2(7)	3,6(6)
D	0,23(2)	0,23(2)	8,7($\pm 1,5$)	13(2)
AB	0,13(1)	0,080(9)	4,6(7)	3,9(6)
AC	0,63(7)	0,39(4)	3,4(5)	3,0(5)
AD	0,12(1)	0,12(1)	5,0(8)	7,8($\pm 1,3$)

Por a sua vez, a anisotropia no coeficiente termoótico diminue de A para AB e logo volta a crescer com sinal mudado. É um fato conhecido que as moléculas de 1-DeOH estão localizadas, principalmente, nas regiões planas das micelas [10]. A diminuição da concentração de 1-DeOH conduz a uma diminuição na anisotropia da micela (a bicamada permanece aproximadamente constante durante este processo); aliás, o aumento na concentração de água aumenta a separação média entre as micelas, favorecendo o aparecimento de uma fase isotrópica. Estes fatos parecem explicar a redução na anisotropia da condutividade térmica quando vamos de A para B. Mas também existe um comportamento inesperado na anisotropia do coeficiente termoótico quando vamos da amostra AB para a B. Este resultado poderia ser atribuído à proximidade do domínio de uma fase nemática discótica.

Tabela 4.7: Valores de n_2 obtidos dos ajustes dos resultados obtidos com as amostras do domínio N_C ao modelo de S-B.

Amostra	$-n_2 [\times 10^{-6} esu]$	
	$-n_{2\perp}$	$-n_{2\parallel}$
A	1,6(2)	3,0(3)
B	2,0(2)	4,2(5)
C	1,7(2)	2,6(3)
D	2,4(3)	3,4(4)
AB	2,2(3)	3,1(3)
AC	3,3(4)	4,7(6)
AD	2,6(3)	3,9(5)

Figura 4.23: Anisotropias das condutividades térmicas das amostras investigadas.

Figura 4.24: Anisotropias dos coeficientes termoópticos das amostras investigadas.

Direção A→C

Ao longo desta direção, a quantidade de 1-DeOH permanece constante (7,123 %m), a de LK cresce e a de água diminui. Como pode se observar ambas anisotropias aumentam de A até AC, mudando de sinal e logo diminuem de AC até C. Este resultado é consistente com a imagem na qual a micela aumenta a sua anisotropia, aumentando suas dimensões no plano perpendicular à bicamada anfifílica (devido ao fato que a espessura da bicamada praticamente independe das concentrações dos componentes, sendo definida, essencialmente, pelo dobro do comprimento da molécula de LK). Esta diminuição da anisotropia na direção AC→C pode ser atribuída à proximidade de uma região de coexistência de duas fases, ISO e L_{α} . Esta região está caracterizada pela coexistência de uma fase isotrópica e volumes de correlação (com um diâmetro médio da ordem de alguns μm) com estrutura lamelar, orientados aleatoriamente.

Direção A→D

Ao longo dessa direção a quantidade de água permanece constante (64,780 % m), a de 1-DeOH diminui e a de LK aumenta. A anisotropia na condutividade térmica diminui e a do coeficiente termoótico muda o sinal (amostra AD) e logo permanecem aproximadamente constantes (amostra D). Na direção da amostra A para a D no diagrama de fases, acontece um aumento da anisotropia da micela até a região de transição de fase de primeira ordem $N_C \rightarrow L_\alpha$. Há um aumento na anisotropia das micelas sendo que elas tendem a colapsar em estruturas maiores (lamelas). A característica desta fase (L_α) impede orientá-la utilizando campos magnéticos relativamente pequenos como os utilizados no nosso arranjo.

Desta forma mostramos que os coeficientes termoóticos e condutividades térmicas podem ser relacionadas à ordem local e a estrutura microscópica da fase nemática em diferentes posições no domínio N_C , mas existem alguns fatos que exigem uma análise mais minuciosa.

A dependência entre a estrutura da micela e o coeficiente dn/dT pode ser discutida usando o formalismo apresentado no Capítulo 2. Para tanto, escrevamos as equações das variações com a temperatura das permissividades e dos coeficientes associados:

$$\begin{aligned}\frac{d\varepsilon_{||}}{dT} &= \left(C_1 + \frac{2}{3}C_2 S\right) \frac{d\rho}{dT} + \frac{2}{3}C_2 \rho \frac{dS}{dT} \\ \frac{d\varepsilon_{\perp}}{dT} &= \left(C_1 - \frac{1}{3}C_2 S\right) \frac{d\rho}{dT} - \frac{1}{3}C_2 \rho \frac{dS}{dT}\end{aligned}\tag{4.3}$$

e

$$\begin{aligned}
C_1 &\propto \alpha_{\parallel} \kappa_{\parallel} + 2 \alpha_{\perp} \kappa_{\perp} \\
C_2 &\propto \alpha_{\parallel} \kappa_{\parallel} - \alpha_{\perp} \kappa_{\perp}
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Um dado importante em relação aos liotrópicos é que as micelas tem um coeficiente de expansão térmica negativo ao longo da direção da bicamada. Isto tem origem no fato que as cadeias carbônicas das moléculas anfifílicas (Figura 1.3) diminuem seu comprimento com o aumento da temperatura. Esta mudança no volume da micela tem como resultado uma mudança nos valores dos elementos dos tensores $\langle \alpha \rangle$ e $\langle \kappa \rangle$. Em consequência, as constantes C_1 e C_2 , que estão relacionadas com a estrutura da micela e os campos internos, passam a ser funções da temperatura. Um estudo aprofundado da resposta óptica não-linear deve levar em conta esta mudança nas propriedades das micelas. Por sua vez, o estudo das propriedades ópticas não-lineares dos liotrópicos pode trazer informação sobre a estrutura das micelas e seu comportamento com a temperatura.

Se os coeficientes C_1 e C_2 dependem da temperatura, as suas derivadas em relação a T podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}
\frac{dC_1}{dT} &\propto \frac{d(\alpha_{\parallel} \kappa_{\parallel})}{dT} + 2 \frac{d(\alpha_{\perp} \kappa_{\perp})}{dT} \\
\frac{dC_2}{dT} &\propto \frac{d(\alpha_{\parallel} \kappa_{\parallel})}{dT} - \frac{d(\alpha_{\perp} \kappa_{\perp})}{dT}.
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Podemos rescrever as expressões das derivadas em relação a T dos índices de refração incluindo a hipótese que os coeficientes C_1 e C_2 são funções da temperatura. Considerando C_1 e C_2 dependentes da temperatura, as equações 4.3 podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}
\frac{d\varepsilon_{||}}{dT} &= \left[\frac{dC_1}{dT}\rho + C_1\frac{d\rho}{dT} + \frac{2}{3}\left(\frac{dC_2}{dT}\rho S + C_2\frac{d\rho}{dT}S + C_2\rho\frac{dS}{dT}\right) \right] \\
\frac{d\varepsilon_{\perp}}{dT} &= \left[\frac{dC_1}{dT}\rho - C_1\frac{d\rho}{dT} - \frac{1}{3}\left(\frac{dC_2}{dT}\rho S + C_2\frac{d\rho}{dT}S + C_2\rho\frac{dS}{dT}\right) \right].
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Reagrupando os termos e lembrando que $\frac{d\varepsilon}{dT} \propto n\frac{dn}{dT}$ obtemos:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_{||}}{dT} &\propto \left(C_1 + \frac{2}{3}C_2S\right)\frac{d\rho}{dT} + \frac{2}{3}C_2\rho\frac{dS}{dT} + \rho\left(\frac{dC_1}{dT} + \frac{2}{3}S\frac{dC_2}{dT}\right) \\
\frac{dn_{\perp}}{dT} &\propto \left(C_1 - \frac{1}{3}C_2S\right)\frac{d\rho}{dT} - \frac{1}{3}C_2\rho\frac{dS}{dT} + \rho\left(\frac{dC_1}{dT} - \frac{1}{3}S\frac{dC_2}{dT}\right).
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Os dois primeiros termos nas equações 4.7 são iguais àqueles nas expressões 4.3. Como no caso dos termotrópicos, o gradiente da densidade pode-se considerar pequeno frente ao do parâmetro de ordem ($\frac{d\rho}{dT} \ll \frac{dS}{dT}$). Como no caso dos liotrópicos $\frac{dn_{||}}{dT} < 0$ e $\frac{dn_{\perp}}{dT} < 0$, devemos ter:

$$\left(\frac{dC_1}{dT} + \frac{2}{3}S\frac{dC_2}{dT}\right) - \frac{2}{3}C_2\left|\frac{dS}{dT}\right| < 0 \tag{4.8}$$

e

$$\left(\frac{dC_1}{dT} - \frac{1}{3}S\frac{dC_2}{dT}\right) + \frac{1}{3}C_2\left|\frac{dS}{dT}\right| < 0 \tag{4.9}$$

No caso da fase isotrópica temos que $dn/dT < 0$ sendo que a derivada em relação a T da permissividade do meio está relacionada só com C_1 :

$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{dT} = \rho \frac{dC_1}{dT} + C_1 \frac{d\rho}{dT} \quad (4.10)$$

Portanto obtemos que

$$\frac{dC_1}{dT} < 0. \quad (4.11)$$

Ao lembrarmos que a análise dos resultados experimentais de uma medida de varredura- z , usando o modelo de L-T, nos fornece, entre outras, informação sobre o coeficiente termoóticoico dn/dT , a análise apresentada nesta Seção mostra que através de uma medida de varredura- z é possível ter acesso à informação das mudanças na estrutura da micela. Estas mudanças são, em parte, responsáveis pelas propriedades ópticas não-lineares observadas nos cristais líquidos liotrópicos.

Bibliografia

- [1] T. Kroin, A.J. Palangana e A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **39**, 5373 (1989).
- [2] W.H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach, New York 1980, pag 25.
- [3] F. Brochard e P.G. de Gennes, *J. Phys. (Paris)* **31**, 691 (1970).
- [4] L. Li, H.J. Yuan, G. Hu e P. Palffy Muhoray, *Liquid Crystals* **16**, 703 (1994).
- [5] A. Jordan, P. Wust, R. Scholz, B. Tesche, H. Föhling, T. Mitrovics, T. Vogl, J. Cervós-Navarro e R. Felix, *Int. J. Hyperthermia* **12**, 705 (1993).
- [6] P. Palffy- Muhoray, ‘The Nonlinear Optical Response of Liquid Crystals’ em *Liquid Crystal, Applications and Uses*, Vol.1, ed. B. Bahadur, World Scientific, Singapore 1990.
- [7] A.C. Bento, A.J. Palangana, L.R. Evangelista, M.L. Baesso, J.R.D. Pereira, E.C. da Silva e A.M. Mansanares, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3371 (1996).
- [8] CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. D.R. Lide, 79th Edition, pp 6-177 (CRC Press, 1998-1999).

- [9] A.M. Figueiredo Neto, *Phase Transitions in Complex Fluids*, pp151, ed. P. Tolédano e A.M. Figueiredo Neto, World Scientific, Singapore 1998.
- [10] Y. Hendrikx, J. Charvolin e M. Rawiso, *Phys. Rev. B* **33**, 3534 (1986).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

‘Lo conocido es finito, lo desconocido infinito; desde el punto de vista intelectual estamos en una pequeña isla en medio de un océano ilimitado de inexplicabilidad. Nuestra tarea en cada generación es recuperar algo mas de tierra.’

T.H. Huxley, 1887.

Neste trabalho realizamos um estudo das propriedades ópticas não-lineares dos cristais líquidos liotrópicos dopados com ferrofluido, na escala temporal de milissegundos, nas fases nemática calamítica e isotrópica, à temperatura ambiente, usando a técnica de varredura-z. Todas as amostras apresentaram um comportamento de desfocalização do feixe gaussiano incidente. Segundo o modelo de Sheik-Bahae, todas elas estão caracterizadas por um índice de refração não-linear n_2 negativo da ordem de $-10^{-6}esu$, fortemente dependente da composição da amostra. No caso de uma fase nemática calamítica, o valor de n_2 também depende da configuração relativa entre o diretor e a polarização do feixe incidente. Os parâmetros obtidos dos ajustes dos dados experimentais aos modelos

de Lente Térmica também evidenciaram ser dependentes da polarização do feixe incidente e da composição da amostra. Em geral, na fase nemática calamítica, os valores dos parâmetros n_2 e θ mostram ser maiores para o caso de uma polarização do feixe paralela ao diretor nemático que no caso de uma configuração relativa perpendicular ($|n_{2||}| > |n_{2\perp}|$ e $\theta_{||} > \theta_{\perp}$). Os valores típicos de k e de dn/dT obtidos dos ajustes foram $\sim 10^{-1} \text{ W/m}^\circ\text{C}$ e $\sim -10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente. Os valores de dn/dT são negativos para ambas configurações entre diretor nemático e polarização do feixe ($dn_{||,\perp}/dT < 0$).

A mistura ferro-liotrópica apresenta características únicas. A presença do ferrofluido, utilizado para facilitar a orientação das amostras nemáticas calamíticas, aumenta a absorção linear do meio, aumentando os efeitos não-lineares, e introduzindo uma pequena anisotropia na absorção linear. Esta anisotropia é atribuída à formação de aglomerados em forma de agulhas de grãos de magnetita, devido ao campo magnético utilizado para obter a orientação da amostra. O ferrofluido, neste processo, parece atuar de forma indireta com a amostra. O grão de magnetita absorve luz do feixe, que transforma em calor e transfere para a matriz liotrópica ao redor dele. Este processo de aquecimento indireto é denominado *hipertermia*.

A origem dos efeitos ópticos não-lineares observados só pode ser térmica, pois a anisotropia diamagnética dos liotrópicos é muito pequena, e portanto a energia de interação do liotrópico com o campo magnético do feixe é muito menor que a energia térmica ($\sim k_B T$).

Os modelos usados para o tratamento dos dados experimentais foram basicamente três: o modelo de S-B, o de L-T Parabólica e o de L-T com aberração. Tomando como base os critérios de qualidade de ajuste do programa *Origin* e a comparação do valor do parâmetro z_o obtido a partir do ajuste com o valor obtido de uma medida independente, o que apresenta um melhor ajuste é o de S-B, seguido pelo modelo de L-T Parabólica.

Devido ao fato que os modelos de L-T que se encontram na literatura foram desenvolvidos a partir da hipótese que a distribuição de temperatura na amostra tem simetria radial, um modelo mais adequado para a configuração geométrica $\hat{n} \parallel \mathbf{E}$ e $\hat{n} \perp \mathbf{E}$ entre o diretor nemático e apolarização do feixe de laser, deve levar em conta a anisotropia radial na condutividade térmica.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico de L-T Parabólica apresenta um desvio sistemático para valores de z longe do foco do feixe. Este desvio é interpretado, em princípio, como devido à existência de dois regimes térmicos. Perto da posição do foco, o aumento da temperatura é maior que nos extremos do percurso. A mudança na estrutura microscópica da micela como função da temperatura, seria responsável pelo comportamento observado nos parâmetros medidos. Um outro fator que poderia intervir seria a propriedade da condutividade térmica da água de aumentar com a temperatura, no intervalo relevante nas experiências realizadas. Os valores das condutividades térmicas obtidos nos ajustes nas duas regiões, próxima e distante do foco, sustentam estas hipóteses. Por tal motivo os valores atribuídos aos parâmetros k e dn/dT , e obtidos do ajuste que leva em conta todos os pontos da curva de varredura- z , têm que ser considerados valores médios efetivos.

A dependência da resposta óptica não-linear com a microestrutura da micela também foi mostrada através das medidas de varredura- z feitas num conjunto de amostras num domínio nemático N_C à temperatura constante. Em particular, foi analisado o comportamento da anisotropia nas condutividades térmicas e no coeficiente termoótico em função da variação esperada na anisotropia da forma da micela.

As perspectivas deste trabalho são muitas, levando em conta que esta é a primeira

pesquisa deste tipo num sistema líquido-cristalino liotrópico. É necessário desenvolver um modelo teórico que leve em conta a anisotropia na propagação radial do calor. A grande riqueza do diagrama de fases torna possível estudar a resposta para diversas misturas além das nemáticas e isotrópicas, assim como avaliar a contribuição específica de cada um dos componentes. A técnica de varredura-z mostrou ser adequada para estudar a interação dos liotrópicos e os ferrofluidos. Diferentes tipos de ferrofluidos talvez conduzam a resultados novos e interessantes.

Apêndice A

Feixe Gaussiano

Neste Apêndice dar-se-á uma breve descrição do chamado feixe gaussiano¹, completando o tratamento apresentado nos Capítulos 2 e 3.

Os lasers comerciais, em geral, fornecem um feixe no modo transversal eletromagnético 00 (TEM₀₀). Este modo do laser está caracterizado por uma distribuição de amplitude transversal gaussiana. De um ponto de vista matemático, um feixe gaussiano não é mais que uma solução da chamada equação de Helmholtz, quando utilizamos a aproximação de onda paraxial.

Quando estamos interessados mais no comportamento espacial da onda de luz que no temporal, podemos separar a parte temporal da espacial na expressão do campo ($E(\mathbf{r}, t) = E(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}$) e substituir na equação de onda geral. Procedendo desta forma chegamos a equação de Helmholtz para a amplitude complexa da onda:

$$(\nabla^2 + k^2) E(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{A.1})$$

¹O tratamento seguido foi o de Robert D. Guenther (*Modern Optics*, John Wiley, New York 1990)

Considerando uma solução da equação A.1 na forma de uma onda plana que se propaga na direção aproximadamente paralela ao eixo z ($E(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-ikz}$), a solução da equação resultante para $\Psi(\mathbf{r})$ e, em consequência, para $E(\mathbf{r})$ é dada pela expressão:

$$E(\mathbf{r}) = E_o \frac{1}{\sqrt{1 + (\lambda z / \pi w_o^2)^2}} e^{-ikz} \exp \left[-\frac{r^2}{w_o^2 [1 + (\lambda z / \pi w_o^2)^2]} \right] \exp \left[i \arctan \left(\frac{\lambda z}{\pi w_o^2} \right) - i \frac{\pi r^2}{\lambda z [1 + (\pi w_o^2 / \lambda z)^2]} \right] \quad (\text{A.2})$$

onde identificamos em w_o (*beam waist*) a mínima largura da função gaussiana dada pela segunda exponencial, o que acontece para $z = 0$. Supondo uma onda esférica propagando-se de forma paraxial, a expressão que a representa pode ser escrita como:

$$\frac{1}{R} e^{-ikR} \approx \frac{1}{z} e^{-ikz} \exp [-ikr^2 / 2R] \quad (\text{A.3})$$

sendo R o raio de curvatura da onda esférica.

Comparando as equações A.2 e A.3 vemos que a solução da equação de Helmholtz corresponde a uma onda esférica na aproximação paraxial, se realizarmos a seguinte identificação:

$$R(z) = z \left[1 + (\pi w_o^2 / \lambda z)^2 \right] \quad (\text{A.4})$$

A segunda exponencial descreve a distribuição de amplitude transversal da onda. Ela tem a mesma forma de uma distribuição gaussiana com uma largura (diâmetro do feixe) dada por:

$$w^2(z) = w_o^2 \left[1 + (\lambda z / \pi w_o^2)^2 \right] \quad (\text{A.5})$$

Define-se o *parâmetro confocal* ou *Rayleigh range*, z_o , como

$$z_o = \pi w_o^2 / \lambda \quad (\text{A.6})$$

Este parâmetro representa a distância a partir da posição do foco ($z = 0$) na qual o diâmetro do feixe aumenta de $w_o \rightarrow \sqrt{2}w_o$. Um esquema de um feixe gaussiano e os parâmetros associados estão na Figura A.1

Utilizando os parâmetros definidos em A.4 e A.5, a onda gaussiana pode ser escrita como:

$$E(\mathbf{r}) = E_o \frac{w_o}{w(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} \right] \exp \left[-ik \frac{r^2}{2R(z)} \right] \exp [-i(kz + \phi(z))] \quad (\text{A.7})$$

sendo $\phi(z) = \arctan(\lambda z / \pi w_o^2)$. $\phi(z)$ representa a diferença de fase entre uma onda plana ideal e a onda esférica “aproximadamente plana” da aproximação paraxial (ver Figura A.2).

O ângulo $\theta = \lambda / \pi w_o$ é o denominado *ângulo de difração* e indica a dispersão do feixe para $z \gg z_o$.

A intensidade do feixe gaussiano é dada pela seguinte expressão:

$$I(r, z) = I_o \frac{w_o^2}{w^2(z)} \exp \left[-2 \frac{r^2}{w^2(z)} \right] \quad (\text{A.8})$$

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

Figura A.1: Feixe gaussiano e parâmetros característicos [extraído do livro *Modern Optics* de Robert D. Guenther, John Wiley & Sons, New York 1990].

$$P_T(z) = 2\pi \int_0^{r_a} I(\rho, z) \rho d\rho = P_o \left(1 - \exp \left[-2r_a^2/w^2(z)\right]\right) \quad (\text{A.9})$$

sendo $P_o = I_o \pi w_o^2/2$ a potência total ($r_a \rightarrow \infty$) do feixe de laser.

A.1 Qualidade do feixe gaussiano e determinação de w_o e z_o

Um cuidado importante que se deve ter no momento de realizar uma medida de varredura-z, é o de conferir que o feixe utilizado para a experiência tenha, realmente, um perfil espacial gaussiano. Embora o laser forneça um feixe de boa qualidade, é possível ocorrer perturbações na frente de onda devido às imperfeições nos elementos ópticos

Figura A.2: Definição da função $\phi(z)$ [extraído do livro *Modern Optics* de Robert D. Guenther, John Wiley & Sons, New York 1990].

utilizados (espelhos, divisores de feixe, etc) ou a impurezas nas superfícies deles. Para avaliar o perfil do feixe, podemos empregar uma lâmina delgada, a qual deve ser deslocada perpendicularmente ao feixe, bloqueando, aos poucos, o feixe de luz laser (Figura A.3). Desta forma, medimos a potência total transmitida em função da posição da lâmina. Esta potência pode ser calculada a partir da equação A.9, utilizando coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned}
 P(x', z) &= I_o \frac{w_o^2}{w^2(z)} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{x'}^{\infty} dx \exp \left[-2 \frac{x^2 + y^2}{w^2(z)} \right] \\
 &= P_o \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{w(z)} \int_{x'}^{\infty} \exp \left[-2 \frac{x^2}{w^2(z)} \right] dx
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

sendo a coordenada x' a posição da lâmina. Um esquema da montagem está na Figura A.3. A última integral da equação A.10 é proporcional à função *erro complementar* $\text{erfc}(x)$

$$\begin{aligned} \text{ERFC} \left(\frac{x}{w(z)} \right) &= 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{w(z)} \right) \\ &= \frac{2}{w(z) \sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp \left[-\frac{t^2}{w^2(z)} \right] dt \end{aligned}$$

Se tomarmos uma quantidade suficientemente grande de pontos para levantar a curva da potência expressa acima, podemos calcular a derivada desta curva. O resultado será uma gaussiana, a partir da qual podemos fazer um ajuste e avaliar quanto o feixe se aproxima do modo gaussiano e o valor do raio do feixe na posição z da lâmina.

Numa medida de varredura- z é importante conhecer-se o valor de w_o e de z_o pois estes parâmetros caracterizam o feixe laser. Usando o mesmo arranjo experimental usado na medida da qualidade do feixe, e medindo o raio do feixe $w(z)$ em diversas posições z , podemos obter o valor de w_o e z_o por intermédio das equações A.5 e A.6. Se o feixe possui um perfil aproximadamente gaussiano, podemos realizar de uma forma simples uma medida do raio do feixe. Levando-se em conta que $\text{erfc}(1) = 0,157\dots$, $\text{erfc}(-1) = 1,84\dots$ e que o máximo valor de $\text{erfc}(x) = 2$, podemos realizar uma medida de $w(z)$ procurando as posições nas quais as potências medidas pelo detetor são $\sim 8\%$ e $\sim 92\%$ do valor máximo. Neste caso $w(z) = \Delta x = x(8\%) - x(92\%)$. É preciso salientar que o valor da cintura do feixe obtido usando esta técnica é o da distribuição espacial da intensidade I , sendo diferente do valor relacionado à distribuição espacial do campo elétrico $\mathbf{E}$ ($I \propto E^2$). Os dois raios estão relacionados pela expressão $w_I = w_E/\sqrt{2}$.

Figura A.3: Montagem experimental para a determinação da qualidade do feixe e do valor de w_0 . O valor deste parâmetro é obtido a partir do levantamento da curva da potência medida pelo detetor em função da posição da lâmina, em diversos pontos ao longo do eixo z .

Apêndice B

Cálculo da Transmitância

Um meio material que apresenta um efeito óptico não-linear, introduz uma fase não-linear no feixe que incide nele. O cálculo da potência transmitida pela iris, no campo afastado da amostra, pode ser feito de duas formas, utilizando o *Método de Decomposição Gaussiana* ou a formulação da *Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff*. O *Método de Decomposição Gaussiana* [1–3] é adequado quando a fase não-linear, $\Delta\phi_{NL}$, segue o perfil gaussiano do feixe:

$$\Delta\phi_{NL} = \Delta\phi_o \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right] \quad (\text{B.1})$$

onde $\Delta\phi_o \propto n_2$ [2].

Neste caso, o campo na saída da amostra está multiplicado por um fator $e^{-i\Delta\phi_{NL}}$, que pode ser rescrito, fazendo-se um desenvolvimento em série de Taylor na fase não-linear, como:

$$e^{-i\Delta\phi_{NL}} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_o]^m}{m!} \exp\left[-\frac{2mr^2}{w^2(z)}\right] \quad (\text{B.2})$$

Neste método interpreta-se cada termo da série como um feixe gaussiano independente que se propaga até a abertura, com parâmetro confocal e posição de foco próprios¹. Estes feixes interferem na abertura, modulando a transmitância. O campo no plano da iris é dado pela expressão:

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_o(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{mo}}{w_m} \exp\left[-\frac{2r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right] \quad (\text{B.3})$$

onde, se definimos d como a distância desde a amostra até o plano da iris, os parâmetros serão dados pelas expressões:

$$\begin{aligned} w_{mo}^2 &= \frac{w^2(z)}{2m+1} \\ w_m^2 &= w_{mo}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \\ g &= 1 + \frac{d}{R(z)} \\ d_m &= \frac{kw_{mo}^2}{2} \\ R_m &= d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1} \\ \theta_m &= \arctan \left[\frac{d/d_m}{g} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Para uma distorção de fase não-linear pequena, só uns poucos termos da série B.3 são necessários.

¹Vide apêndice A.

A transmitância normalizada Γ da iris, com a suposição de uma iris com raio de abertura infinitesimal, será dada pela expressão:

$$\Gamma(z, n_2) = \frac{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_o)|^2}{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_o=0)|^2} \quad (\text{B.5})$$

Com a condição de campo-afastado ($d \gg z_o$) e de uma distorção de fase, sobre o eixo de propagação e na posição do foco, pequena ($|k n_2 I(r=0, z=0) L| \ll 1$), a transmitância normalizada será dada pela expressão:

$$\Gamma(z, \Delta\Phi_o) \simeq 1 + \frac{4\Delta\Phi_o x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)} \quad (\text{B.6})$$

onde $x = z/z_o$ e $\Delta\Phi_o = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{4\pi L I_o}{c n_o} n_2$.

Este método, no entanto, só se aplica se o perfil de fase não-linear for gaussiano. Se, por exemplo, o meio for um absorvedor saturável ou apresentar efeitos térmicos, este perfil, em geral, deixa de ser gaussiano e devemos aplicar uma outra teoria.

A forma adequada para tratar o caso mais geral, como quando estão presentes efeitos térmicos, é a formulação da *Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff* [5–7]. Esta integral, baseada no princípio de Huygens, é a formulação mais geral para o problema da propagação de um feixe através de uma abertura. Explicitamente, a ‘Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff’ é dada pela expressão [4] (vide figura B.1 para uma definição dos parâmetros envolvidos):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_1) = \frac{i}{\lambda} \iint_{\Sigma} \mathbf{E}(\mathbf{r}_o) \frac{\exp[-ikd_{o1}]}{d_{o1}} \cos(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_{o1}) dx_o dy_o \quad (\text{B.7})$$

sendo k o vetor de onda da luz e λ o seu comprimento de onda. Esta integral expressa matematicamente a ideia que se um campo incide numa abertura A num plano Σ , o campo

Figura B.1: Esquema representado a geometria envolvida na Integral de Fresnel-Kirchhoff e a definição dos parâmetros respectivos.

num ponto P_1 num plano de observação Σ_1 é dado pela contribuição de todos os campos originados na abertura.

A formulação da ‘Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff’, permite descrever qualquer fenômeno ondulatório desde que levemos em conta a ação do meio sobre a fase da onda [8]. Seguindo a descrição de Born e Wolf [4], o efeito de um meio que atua como uma lente (no nosso caso uma lente não-linear) é considerado como uma aberração. Esse efeito se manifesta como uma pequena perturbação na forma de um termo de atraso de fase na onda. Uma expressão para o atraso de fase adicional pode ser obtida considerando o problema do ponto de vista do comprimento do caminho óptico no meio. Este termo de fase adicional será proporcional à diferença entre os caminhos ópticos dos pontos com coordenada radial r e o ponto sobre o eixo z ($r = 0$) :

$$\Delta\phi_{NL} = k L [n(r, t) - n(0, t)] \quad (\text{B.8})$$

Lembrando que no caso de uma não-linearidade do tipo térmica n é dado pela expressão 2.16, o atraso de fase adicional é:

$$\Delta\phi_{NL} = k L \frac{dn}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (\text{B.9})$$

Supondo que o efeito do meio sobre o feixe incidente é introduzir só um termo de fase (não muda o raio de curvatura do feixe, ou seja a amostra é fina), o campo no plano de observação é dado pela expressão:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_1) = \frac{i}{\lambda} \iint_{\Sigma} \mathbf{E}(\mathbf{r}_o) \frac{\exp[-ikd_{o1} - i\Delta\phi_{NL}]}{d_{o1}} \cos(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_{o1}) dx_o dy_o \quad (\text{B.10})$$

Voltemos à análise geral da ‘Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff’. Para calcular esta integral será necessário considerar algumas aproximações: 1) $d \ll r_o$ para todo $\mathbf{r}_o$ dentro da abertura; 2) $\cos(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_{o1}) \simeq 1$; 3) na exponencial, aproximamos ‘ d_{o1} ’ pela expressão $d_{o1} \simeq d + r_1^2/2d + r_o^2/2d$, onde $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2$ para $i = o, 1$.

Com as aproximações anteriores e supondo simetria axial ao redor da direção de propagação do feixe, obtemos para o campo no plano de observação [5–7]:

$$\mathbf{E}(r_1) = \frac{ik}{d} e^{-ik(d+r_1^2/2d)} \int_0^\infty \exp[-ikr_o^2/2d] \mathbf{E}(r_o) e^{-i\Delta\phi_{NL}} J_o\left(\frac{kr_or_1}{d}\right) r_o dr_o \quad (\text{B.11})$$

onde J_o é a função de Bessel de ordem:

$$J_o(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-ix \cos \varphi} d\varphi$$

Considerando o feixe incidente dado pela expressão A.7 obtemos:

$$E(r_1) \propto \int_0^\infty \exp[-i(\Phi_D + \Delta\phi_{NL})] e^{-r_o^2/w_o^2} J_o\left(\frac{kr_o r_1}{d}\right) r_o dr_o \quad (\text{B.12})$$

onde

$$\Phi_D = kr_o^2 \left(\frac{1}{2d} + \frac{1}{2R_\Sigma} \right)$$

e R_Σ é o raio de curvatura do feixe na posição do plano Σ (plano de saída da amostra). Fazendo a suposição $\Delta\phi_{NL} \ll \pi$ e que $kr_o^2/2d \ll 1$ (condição para difração de Fraunhofer) obtemos após um cálculo simples:

$$E(r_1) \propto \int_0^\infty \exp[-iy^2(-i+x)] [1 - i\Delta\phi_{NL}] J_o(\beta y) y dy \quad (\text{B.13})$$

onde definimos as variáveis $x = z/z_o$, $y = r_o/w^2(x)$, $\beta = kr_1 w(x)/d$ e $w^2(x) = w_o^2(1+x^2)$.

A integral B.13 pode ser dividida em duas integrais:

$$E(r_1) \propto F + \delta F \quad (\text{B.14})$$

onde

$$F = \int_0^\infty \exp[-y^2(1+ix)] J_o(\beta y) y dy \quad (\text{B.15})$$

$$\delta F = -i \int_0^\infty \exp[-y^2 (1 + ix)] \Delta \phi_{NL} J_o(\beta y) y dy \quad (\text{B.16})$$

Portanto, o perfil da intensidade no plano de observação é dado pela expressão:

$$I \propto |E(r_1)|^2 \propto |F + \delta F|^2 \simeq |F|^2 + F \delta F^* + F^* \delta F \quad (\text{B.17})$$

A expressão para a transmitância normalizada no caso $\Delta \phi_{NL} = 0$ é dada pela expressão:

$$\Gamma = \frac{|F + \delta F|^2}{|F|^2} = 1 + 2 \operatorname{Re} \left(\frac{\delta F}{F} \right) \quad (\text{B.18})$$

onde ‘Re’ significa ‘a parte real do argumento’.

Bibliografia

- [1] D. Weaire, B.S. Wherrett, D.A.B. Miller e S.D. Smith, *Opt. Lett.* **4**, 331 (1974).
- [2] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan e E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).
- [3] J.G. Tian, C.Zhang, G. Zhang e J. Li, *Appl. Opt.* **32**, 6628 (1993).
- [4] M. Born e E. Wolf, *Principles of Optics* (6^{ta} edição), Pergamon, UK, 1989.
- [5] Fernando F. Dall 'Agnol, Dissertação de Mestrado, Inst. de Física de São Carlos 1998.
- [6] A.A. de Castro Andrade, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos 1998.
- [7] E. Tenorio, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos 1999.
- [8] S.J. Sheldon, L.V. Knight e J.M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).

Apêndice C

Programa de aquisição

O programa de aquisição para o controle da experiência de Varredura-Z foi realizado com a linguagem C. Este programa controla o deslocamento da base transladora com a amostra, o processo de aquisição com resolução temporal e a visualização gráfica em tempo real da curva de transmitância normalizada.

A leitura dos sinais analógicos é feita por um conversor A/D (AD574) que converte os sinais entre -5 e 5 V em 12 bits de dados, com uma incerteza de 2,4 mV. O tempo de conversão dos dados é de aproximadamente $35\mu s$. As saídas digitais são empregadas para controlar do sistema de translação.

O PC efetua a leitura dos dados (valores de tensão) nas entradas analógicas a cada $70\mu s$. Este tempo é adequado pois é suficientemente maior que o tempo de conversão analógico→digital de modo a não haver problemas com a aquisição dos dados.

O programa permite:

1. selecionar o número de posições sobre o eixo z nas quais será posicionada a amostra,
2. selecionar a distância entre cada par de pontos sobre o eixo z,

3. selecionar o número de intervalos no qual será dividido a largura do pulso de laser e que determinará a precisão da resolução temporal.
4. selecionar o número de medidas consecutivas.

Para a aquisição com resolução temporal, o programa precisa a frequência do *chopper*, a qual é utilizada como um parâmetro.

Finalmente, o programa salva os valores da transmitância dos detetores e o instante no qual foi medida a transmitância, num arquivo ASCII.

Apêndice D

Artigos Publicados

Z-scan measurement of the nonlinear refractive indices of micellar lyotropic liquid crystals with and without the ferrofluid doping

S. L. Gómez, F. L. S. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, T. Kosa,* M. Muramatsu, and R. J. Horowicz
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

(Received 4 August 1998; revised manuscript received 3 November 1998)

The laser-induced nonlinear optical response of micellar lyotropic liquid crystals in the nematic and isotropic phases is presented. The Z-scan technique is used to measure the amplitude and the sign of the nonlinear refractive indices of the lyotropic mixture. The amplitude of the nonlinear refractive indices ($\sim -10^{-6}$ esu) is two orders of magnitude smaller than the one observed in thermotropic liquid crystals. The effect of the ferrofluid doping is also discussed. [S1063-651X(99)14103-5]

PACS number(s): 61.30.-v, 42.65.-k, 78.20.Ci

I. INTRODUCTION

In the field of complex and supermolecular fluids, liquid crystals [1] constitute one of the most interesting examples. Because of their physical-chemical properties, not only basic research but also many technological applications are available. Optical techniques are widely used to investigate the physical-chemical properties of liquid crystals. In particular, in the phase transition and critical phenomena physics, considerable work has been done in the last years. The linear birefringence can be directly connected to the order parameter [1] and its measurement in the vicinity the critical points can improve the understanding of the collective behavior of the building blocks (molecules in thermotropics or micelles in lyotropics) of the liquid crystals. Specially in lyotropic nematic liquid crystals, the linear birefringence measurements were used to study the uniaxial-to-biaxial phase transition [2–4]. In most of these experiments with lyotropics [4,5], ferrofluids [6] were used to improve the sample's orientation in low magnetic fields. Ferrofluids are colloidal suspensions of small magnetic grains (about 100 Å of typical dimension), coated with surfactant agents or electrically charged, and dispersed in a liquid carrier. Until now, as far as the linear optical properties are concerned [7], this doping does not modify the values of the index of refraction and birefringence of lyotropics.

Liquid crystals also exhibit large optical nonlinearities [8]. This is due to the particular spatial arrangement of the molecules in space and their characteristics [1]. The nonlinear optical response of thermotropic liquid crystals has been investigated in recent years [9–12]. Depending on the time scale [12], different mechanisms (electronic, thermal, reorientational) contribute to the optical nonlinear response of the liquid crystalline media. The nonlinear optical properties of thermotropics can have several causes. The electric field of a laser interacting with a liquid crystal can induce refractive index changes by different mechanisms. Due to the large dielectric anisotropy of the molecules, the optical field can interact strongly with them causing a local reorientation of the nematic director or give rise to a preferential direction in

the isotropic phase. This effect produces a change in the refractive index probed by the laser beam. This realignment depends on the geometry of the interaction between the nematic director and the wave polarization [10]. It is possible to induce a nonlinear optical response in liquid crystals in two different ways besides the electric one: an increase in the sample's temperature induces a change in the density (thermoelastic effect); and, another process induces a change in the order parameter. These effects, however, have different time scales. The steady-state behavior of these nonlinear effects has been explored both theoretically and experimentally [10]. The amplitude and the sign of the nonlinear refractive index depend on the time scale considered [8,12], but the origin of this dependence is not yet well understood.

To our knowledge, the nonlinear optical properties of micellar lyotropic liquid crystals with and without the ferrofluid doping, have not yet been investigated. These materials are mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under proper temperature and relative concentrations conditions [13,14]. The basic units of lyotropic nematics (discotic, calamitic and biaxial, named N_D , N_C , and N_B , respectively) are micelles, which are aggregates of amphiphilic molecules.

In this paper, we report what we believe to be the first measurements of the nonlinear refractive indices of a lyotropic liquid crystal mixture in the uniaxial nematic and isotropic phases, with and without the ferrofluid doping, using the Z-scan technique [15].

II. EXPERIMENTAL SECTION

A. Samples

The liquid crystal investigated is a mixture of potassium laurate (KL), 1-decanol (DeOH) and water [16], with two different compositions in wt %: mixture M_1 with KL = 27.968, DeOH = 7.102, and water = 64.93; M_2 with KL = 27.041, DeOH = 6.409, and water = 66.55. The phase sequences as a function of the temperature T , obtained measuring the linear birefringence as a function of T and by x-ray diffraction technique are mixture M_1 :

$$N_D 17^\circ\text{C } N_B 20^\circ\text{C } N_C 44^\circ\text{C}$$

*On leave from Liquid Crystal Institute, KSU, OH.

FIG. 1. (a) Sketch of the Z-scan apparatus. *P*, polarizer; *Ch*, chopper; *L*₁, *L*₂, and *L*₃, lens; *BS*, beam sampler; *D*₁ and *D*₂, detectors. (b) Theoretical behavior of the normalized transmittance as a function of the *z* position for two signs of the nonlinear refractive index *n*₂. The peak-to-valley distance ΔT_{pv} is proportional to *n*₂.

isotropic phase; mixture *M*₂: *L* (7.2 °C) isotropic (47.1 °C), where *L* is a lamellar phase. All the measurements are performed at the temperature of 23 ± 1 °C. A small amount of a water-base ferrofluid [7] (3, 6, and 9 μ l of ferrofluid per ml of the sample) is added to the doped mixtures. The magnetic fluid used a water base ferrofluid from Ferrofluidics Corp. (A01). The grains are made of Fe₃O₄ (concentration of 10^{15} gr/cm³), with mean diameter of 154 Å (standard deviation of 94 Å); saturation magnetization $4\pi M = 3.2$ G/cm³, double coated with oleic acid. In the case of the sample *M*₁ the doping improves the sample's orientation (*N*_C phase) in a magnetic field. The liquid crystal is encapsulated in rectangular glass cells with two different sample thickness: 200 and 400 μ m. Initially, the sample (*N*_C phase) is oriented in a static magnetic field in an electromagnet ($H_1 \sim 10$ kG), with **H**₁ parallel to the largest dimension of the sample holder. In this configuration, the *N*_C nematic phase orients in a planar geometry (with the director **n** parallel to **H**₁). After that, the sample is placed in the Z-scan apparatus, where a magnetic field (permanent magnets) of $H_2 \sim 1$ kG is present. This field, which keeps the same direction of the former **H**₁, will maintain the sample's orientation during the measurements.

B. Z-scan technique

In general, a sample that presents a third-order nonlinear-ity has a refraction index $\bar{n}$ that may be written as $\bar{n} = n_0 + (n_2/2)|E|^2$, where *n*₀, *n*₂, and *E* are the linear, the non-

FIG. 2. Z-scan curves (normalized transmittance Γ as a function of the position *z*; 35 ms pulse, 185 mW power) of the lyotropic mixture *M*₂ at the isotropic phase, with different ferrofluid concentrations: (●) undoped sample; (○) ferrofluid-doped (3 μ l/ml) sample; (▲) ferrofluid-doped (9 μ l/ml) sample.

linear refractive indices, and the electric field, respectively. The Z-Scan apparatus is the usual one described elsewhere [12,15,17]. Although many techniques have been developed to study nonlinear optical effects, the single-beam Z-scan technique is attractive because of its simplicity and sensitivity in measuring both the sign and the magnitude of the nonlinear refraction as well as the nonlinear absorption. In this technique a polarized Gaussian laser beam, propagating in the *z* direction, is focused to a narrow waist by using lens [Fig. 1(a)]. The sample is moved along the *z* direction through the focal point and the transmitted intensity is measured [Fig. 1(b)] in the far field using a photodiode behind a small iris, as a function of the *z* position. As the sample moves along the beam focus, self-focusing and defocusing modifies the wave front phase, thereby modifying the detected beam intensity. By measuring the transmittance, the value of the nonlinear refracted index is obtained. A continuous-wave Ar⁺ ($\lambda = 514.5$ nm) focused laser beam is used. A mechanical chopper provides the ms (between 10 and 50 ms) pulses incident on the sample. The beam waist at the sample is about 15 μ m. The power illuminating the sample is 185 mW. A signal acquisition, with temporal resolution, is made to discard the linear effects [18]. In the case of anisotropic samples (such as the *N*_C phase), the setup allows the measurement of *n*₂ in different polarization conditions: with the electric field of the laser beam parallel (||) and perpendicular (⊥) to the nematic director **n**.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Lyotropic without the ferrofluid doping

Figure 2 shows the typical Z-scan curve (normalized transmittance Γ as a function of the position *z*, 34 ms pulse) of the lyotropic mixture *M*₂ at the isotropic phase. In a first approach, the nonlinear refractive index *n*₂ can be determined from this measurement by fitting Eq. (1) [15]:

$$\Gamma(z) = 1 - \frac{4\Delta\phi_o(z/z_o)}{[1 + (z/z_o)^2][9 + (z/z_o)^2]}, \quad (1)$$

FIG. 3. Typical Z-scan result (normalized transmittance Γ as a function of the position z , 35 ms pulse; 185 mW power) with sample M_1 at the N_c phase. Electric field of the polarized laser beam perpendicular to $\mathbf{n}$: (●) undoped sample; (○) ferrofluid-doped (3 $\mu\text{l/ml}$) sample. Typical error bars are shown.

with $\Delta\phi_o = k n_2 L I_o$, where k , L , I_o , and z_o are the wave vector, the sample thickness, the laser beam intensity at the focus, and the Rayleigh length of the beam, respectively.

The mean value of n_2 obtained from a series of independent experiments is $n_2 = -(3.8 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ esu. This error takes into account not only the fitting errors but also the reproducibility of the experiment. The order of magnitude of n_2 is 10^2 smaller than the values obtained with thermotropic liquid crystals [11,17]. The negative sign of n_2 indicates a self-defocusing effect of the lyotropic sample.

Figure 3 shows a typical Z-scan result with sample M_1 (N_c phase). The value of n_2 with the incident beam polarized perpendicular to $\mathbf{n}$ (35 ms pulse width), obtained from a series of independent measurements [Eq. (1)] is $n_{2\perp} = -(3.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ esu. n_2 increases with the pulse width, and reaches an almost constant value for widths larger than about 35 ms.

At this time scale, the nonlinear behavior of the lyotropic liquid crystal has a thermal origin and we can evaluate the order of magnitude of the pure thermal refractive index change using Eq. (2) [8]:

$$n_2 = \frac{\alpha \omega_o^2}{4\pi^2 \rho_o C_v D} \left(\frac{dn}{dT} \right), \quad (2)$$

where α , ω_o , ρ_o , C_v , and D , are the linear absorption ($\approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), the laser beam waist at the focus ($\approx 15 \mu\text{m}$), the liquid crystal density ($\approx 1 \text{ g/cm}^3$), the specific heat ($\approx 4.1 \times 10^7 \text{ erg/g K}$), and the diffusion coefficient $\approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. We also use $dn/dT \approx -2.5 \times 10^{-4}$ [2]. The value of n_2 obtained is -7×10^{-7} esu, in reasonable agreement with our experimental values.

As stressed before, our results of $n_{2\perp}$ are about 10^2 times smaller than the available results of thermotropic nematics (pulse width of 10 ms) [12]. In our case, n_2 is negative. In the case of the 5CB in the nematic and in the isotropic phase, the order of magnitude of n_2 is 10^{-4} esu, $n_{2\parallel} < 0$ and $n_{2\perp} > 0$. For the T15 (which differs from the 5CB only by the

presence of an additional ring), the order of magnitude is the same but both indices are negative. In the case of the commercial ZLI-1538 and 2303, the order of magnitude is the same (10^{-4}), $n_{2\parallel} < 0$ and $n_{2\perp} > 0$. The comparison between these results of lyotropics and thermotropics, however, is not straightforward.

Taking into account the time scale involved (milliseconds), it is reasonable to consider that the main effect present in our measurements has a thermal origin. It is expected that the thermal response time depends on the laser pulse width. This time is mainly related to the Brownian and noncorrelated behavior of the micelles, which could induces some local modifications of ρ and S . The lyotropic mesophases present also a small diamagnetic susceptibility anisotropy $\Delta\chi_m$ ($\sim 10^{-8}$ cgs) [19]. The coupling between the magnetic field (associated with the laser beam) and the director $\mathbf{n}$, taking into account the value of $\Delta\chi_m$, is smaller (10 times) than the Brownian thermal energy at $T \sim 23^\circ\text{C}$. So, it is highly improbable that the nonlinear effect observed in lyotropics could be associated to variations in S due to the magnetic coupling. On other hand, variations in ρ and S could be due to the heating of the sample by the laser beam. The dielectric constant of a medium can be written as $\varepsilon_i(T) = \varepsilon_l(T) + C_i \Delta\varepsilon(T)$, where ε_l is the dielectric constant of the isotropic mesophase of the lyotropic liquid crystal ($T \gg T_c \equiv$ temperature transition to the isotropic phase), $\Delta\varepsilon$ is the dielectric anisotropy and i states for $\parallel$ or $\perp$. These parameters, ε_l and $\Delta\varepsilon$, depend on the sample's density ρ [20]. Since the micelles have around them an electric double layer [21,22] formed by the counterions of the potassium laurate molecules, in the limit of high frequencies, the contribution of the micellar susceptibility is expected to be important.

B. Lyotropic with the ferrofluid doping

Figure 2 shows the typical Z-scan curve (normalized transmittance Γ as a function of the position z , 35 ms pulse) of the ferrolyotropic mixture M_2 at the isotropic phase (ferrofluid doping of 9 $\mu\text{l/ml}$). The mean value of n_2 obtained [Eq. (1)] from a series of independent experiments is: $n_2 = -(7.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ esu. The same experiment (at the same experimental conditions) performed with distilled and deionized water with the same concentration of magnetic grains gives $n_2 = -(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ esu. Without the ferrofluid doping no Z-scan signal is detected with pure water. The effect of the ferrofluid concentration on the Z-scan curves with sample M_2 at the isotropic phase is also shown in Fig. 2. The larger the ferrofluid concentration the bigger the nonlinear response of the sample. The values of n_2 obtained with the two doped samples presented in Fig. 2 are $-(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ and $-(7.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ esu, for the ferrofluid concentrations of 3 and 9 $\mu\text{l/ml}$, respectively.

Figure 3 shows a typical Z-scan result of sample M_1 doped with ferrofluid (N_c phase). The values of n_2 [using Eq. (1)] with the incident beam polarized parallel ($n_{2\parallel}$) and perpendicular ($n_{2\perp}$) to $\mathbf{n}$ are presented in Table I. n_2 increases with the pulse width, and reaches an almost constant value for widths larger than approximately 35 ms.

The nonlinear optical birefringence, $\Delta n_2 = n_{2\parallel} - n_{2\perp}$ is shown in Fig. 4. Δn_2 remains almost constant (approximately -10^{-7} esu), for all the pulse widths (Δt) used.

TABLE I. Pulse width in the Z-scan experiment and the nonlinear refractive indices $n_{2\parallel}$ and $n_{2\perp}$. Lyotropic nematic (N_C) liquid crystal at $T=23^\circ\text{C}$. Ferrofluid doped ($3\ \mu\text{l/ml}$) sample. $\Delta t = 35\ \text{ms}$.

Pulse width (ms)	$-n_{2\parallel}(10^{-6}\ \text{esu})$	$-n_{2\perp}(10^{-6}\ \text{esu})$
10	1.13 ± 0.08	0.78 ± 0.11
15	1.21 ± 0.04	0.91 ± 0.06
20	1.28 ± 0.04	0.98 ± 0.06
25	1.39 ± 0.05	1.03 ± 0.07
30	1.39 ± 0.05	1.09 ± 0.07
35	1.47 ± 0.04	1.09 ± 0.07
40	1.46 ± 0.04	1.09 ± 0.07
45	1.54 ± 0.04	1.12 ± 0.07
50	1.52 ± 0.04	1.13 ± 0.07

The values of n_2 obtained with doped samples are about 10 times larger than those obtained with undoped samples. A possible mechanism that could be present in the ferrolyotropic samples illuminated by the laser beam is the *indirect heating* of the sample *via* the ferrofluid grains. This mechanism (called hyperthermia) is well known in the biomedical application of magnetic fluids in the treatment of tumoral cells [23]. The usual mechanism of hyperthermia of living tissues in contact with ferrofluids consists of submitting the grains to a radiofrequency field. The energy absorbed by the grain increases its temperature and, by heat conduction, increases the tissue temperature. A similar mechanism seems to take place in ferrolyotropics. The grains absorb energy from the laser beam and heat the lyotropic matrix around them. This increase of temperature could modify the density of the lyotropic and increases its nonlinear response. The result obtained with water doped with ferrofluids corroborates this scenario.

FIG. 4. Nonlinear optical birefringence, $\Delta n_2 = n_{2\parallel} - n_{2\perp}$. Sample M_1 at the N_c phase. Ferrofluid-doped ($3\ \mu\text{l/ml}$) sample.

IV. SUMMARY

Using the transmission Z-scan technique, we have measured the laser-induced nonlinear optical response of a micellar lyotropic liquid crystal in the calamitic nematic and isotropic phases, in time scales of millisecond laser pulses, with and without the ferrofluid doping. The order of magnitude of n_2 is 10^2 smaller than that measured in thermotropics. In the case of the lyotropic nematic, $n_{2\parallel} < 0$ and $n_{2\perp} < 0$, indicating the defocusing behavior of the sample. Considering the particularities of the lyotropic system and the time scale used, we suggest that the nonlinear response observed has mainly a thermal origin. The ferrofluid doping, even in small quantities, modifies the nonlinear response of the lyotropic phase.

ACKNOWLEDGMENTS

The Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), the Programa de Núcleos de Excelência (PRONEX), and the Fundação Vitae from Brazil are acknowledged for financial support.

- [1] P.G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [2] Y. Galerne and J.P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. **51**, 2109 (1983); J. Phys. (Paris) **46**, 81 (1985).
- [3] G. Melnik, P.J. Photinos, and A. Saupe, J. Chem. Phys. **88**, 4046 (1988).
- [4] Z.A. de Sant'Ana and A.M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A **46**, 7630 (1992).
- [5] L.T. Thieghi, S.M. Shibli, A.M. Figueiredo Neto, V. Dmitriev, and P. Tolédano, Phys. Rev. Lett. **80**, 3093 (1998).
- [6] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- [7] A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut and L. Liébert, in *Physics of Complex and Supramolecular Fluids*, edited by S.A. Safran and N.A. Clark (Wiley, New York, 1987).
- [8] I.C. Khoo, *Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena* (Wiley, New York, 1995).
- [9] N.V. Tabiryan, A.V. Sukhov, and B.Ya. Zel'dovich, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **136**, 1 (1986).
- [10] I.C. Khoo, Phys. Rev. A **23**, 2077 (1981); **25**, 1636 (1982); I.C. Khoo, J.Y. Hou, G.L. Din, Y.L. He, and D.F. Shi, *ibid.* **42**, 1001 (1990).
- [11] P. Palffy-Muhoray, in *Liquid Crystals: Applications and Uses*, edited by B. Bahadur (World Scientific, Singapore, 1990), Vol. 1.
- [12] L. Li, H.J. Yuan, G. Hu, and P. Palffy-Muhoray, Liq. Cryst. **16**, 703 (1994).
- [13] L.J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **45**, 1000 (1980).
- [14] A.M. Figueiredo Neto, in *Phase Transitions in Complex Fluids*, edited by P. Tolédano and A.M. Figueiredo Neto (World Scientific, Singapore, 1998), pp. 151–171.
- [15] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron. **26**, 760 (1990).
- [16] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, and L. Liébert, J. Chem. Phys. **87**, 1851 (1987); A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut and L. Liébert, J. Phys. (France) Lett. **46**, L-499 (1985).
- [17] P. Palffy-Muhoray, H.J. Yuan, L. Li, and M.A. Lee, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **207**, 291 (1991).
- [18] L.C. Oliveira and S.C. Zilio, Appl. Phys. Lett. **65**, 2121 (1994).

- [19] T. Kroin, A.J. Palangana, and A.M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A **39**, 5373 (1989).
- [20] W.H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials* (Gordon and Breach, New York, 1980).
- [21] B. Deryaguin and L. Landau, Acta Physicochim. URSS **14**, 633 (1941).
- [22] E.J.W. Verwey and J.T.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, New York, 1948).
- [23] A. Jordan, P. Wust, R. Scholz, B. Tesche, H. Föhling, T. Mitrovics, T. Vogl, J. Cervós-Navarro, and R. Felix, Int. J. Hyperthermia **12**, 705 (1993).

Determination of the thermo-optic coefficients and the thermal conductivities of a ferrofluid-doped lyotropic nematic liquid crystal using a nonlinear optical technique

S. L. Gómez and A. M. Figueiredo Neto

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

(Received 7 January 2000)

Nonlinear optical measurements are performed with a ferrolyotropic calamitic nematic mesophase with different relative concentrations of the mixture compounds. The frontiers of the nematic domain are determined using optical microscopy and x-ray scattering techniques. The thermal lens model is used to obtain the thermo-optic coefficients and the thermal conductivities of the liquid crystals. The anisotropies of these nonlinear parameters are discussed with respect to the local order and microscopic structure of the nematic phase in different positions of the N_c domain.

PACS number(s): 61.30.-v, 42.65.-k, 78.20.Ci

I. INTRODUCTION

The study of nonlinear optical phenomena in condensed matter gives to physicists and engineers an interesting field of research. In addition to the fundamental aspect of this research, many technological applications have been developed in this area, and the interest in the scientific investigation of the nonlinear properties of materials increases each year. The nonlinear optical response of thermotropic liquid crystals has been extensively studied [1–3]. In particular, the nonlinear variation of the index of refraction (n) of a material is associated with different origins: the optical Kerr effect, third order (and higher order) nonlinear electronic polarization, thermal effects, etc. [1]. Each of these processes has a characteristic response time, ranging from picoseconds to milliseconds.

One of the most simple and elegant methods to measure the nonlinear response of a medium is the Z-scan technique [4]. Sheik-Bahae *et al.* used this technique to obtain the nonlinear refractive index (n_2) assuming that $n = n_o + n_2 I$, where n_o is the linear index of refraction and I the incident light intensity on a sample. In their approach, which is essentially *local*, changes in the electronic polarizability are responsible for the nonlinear response of the medium. Depending on the experimental conditions and on the sample absorption properties, thermal nonlinearities must be taken into account in actual Z-scan experiments, especially on a time scale of milliseconds. Thermal processes are due to the liquid crystal light absorption or to the presence of impurities which can also absorb heat. These processes give rise to a nonlinear response due to sample temperature changes. As a consequence, the physical properties of the liquid crystal change, affecting the propagation of the light beam itself. One of the most important effects is due to the spatial variation of the refractive index of the medium and is often referred to as *thermal lens* [5–10]. In this approach, which is essentially *nonlocal*, the index of refraction of the medium illuminated by a laser beam is written as $n = n_o + (dn/dT)\Delta T$, where T and dn/dT are the temperature and the thermo-optic coefficient.

To improve the light absorption by thermotropic liquid crystals, dyes are often mixed in with them [11,12]. On the

other hand, in the case of lyotropic liquid crystals, ferrofluids [13] are used to improve their orientation in a small magnetic field [14,15], and can also absorb energy from a laser beam, heating the liquid crystal [16].

In a previous work [16] we reported on measurements of the nonlinear refractive indices of a ferrofluid-doped lyotropic liquid crystal mixture in the millisecond range using the Z-scan technique. On this time scale the nonlinear optical response is expected to be of thermal origin. The first approach was to fit those results to Sheik-Bahae *et al.*'s model [4] to obtain an effective n_2 . In this paper we present Z-scan measurements performed in ferrolyotropic calamitic nematic mesophases at a fixed temperature, but with different relative concentrations of the mixture compounds. The thermal lens model (TLM) will be used to obtain the nonlinear parameters (dn/dT and the thermal conductivities) of the liquid crystals. The paper is organized as follows: Sec. II summarizes the theoretical aspects considered. Section III gives the details of the samples and the setup. The results are presented and discussed in Sec. IV. Finally, the conclusions are presented in Sec. V.

II. THEORY

In this section we will summarize the basic equations that describe the thermal lens model. The details about the model can be found in Refs. [5–10]. Consider a cw (continuous wave) Gaussian laser beam of power P (watts) incident on a weakly absorbing medium, starting at time $t=0$. The energy absorbed by the sample is immediately converted into heat. The continuous heat transfer to the sample results in the formation of a radial temperature profile. The higher temperature region is located in the center of the beam ($r=0$, where r is the radial distance from the beam axis). The index of refraction as a function of r and t is given by

$$n(r,t) = n_o + [dn/dT]\Delta T(r,t). \quad (1)$$

It is assumed that there is no convection, and that the heat axial flow is negligible. In the steady-state regime, a radial temperature gradient is established. Solving the heat conduction equation and calculating the light transmittance in the far field on the axis of the beam, we obtain the theoretical

expression for a Z-scan measurement. Depending upon the order of the expansion in r of the temperature field, different models can be obtained. We will focus our attention on the parabolic lens model [8]. The normalized transmittances (S) obtained with the parabolic lens model (without aberration) in a Z-scan experiment are

$$S_{\text{parab}}(z) = \frac{\Gamma(z,0) - \Gamma(z,\Delta t)}{\Gamma(z,\Delta t)} = \theta \left(\frac{2x}{1+x^2} \right) + \theta^2 \left(\frac{1}{1+x^2} \right), \quad (2)$$

where

$$\theta = 2.303P \left(-\frac{dn}{dT} \right) \frac{\alpha}{\lambda k}. \quad (3)$$

α is the linear absorption coefficient of the sample (cm^{-1}), λ is the laser wavelength (cm), k is the thermal conductivity ($\text{cal s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$), Γ is the absolute (detected) transmittance, $x = z/z_0$, z_0 is the confocal parameter, and Δt is the laser pulse width.

At a particular position z , the time dependence of $\Gamma(z,t)$ can be written as

$$\Gamma_{\text{parab}}(z,t) = \Gamma(z,0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1+t_c/2t} \left(\frac{2x}{1+x^2} \right) + \left[\frac{\theta}{1+t_c/2t} \right]^2 \left(\frac{1}{1+x^2} \right) \right\}^{-1}, \quad (4)$$

where $t_c = w^2 \rho C_p / (4k)$, ρ and C_p being the density (g cm^{-3}) and the sample specific heat ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) respectively.

In a Z-scan experiment, from the normalized transmittance, the time evolution of the detected signal [17] and the knowledge of α , it is possible to determine the thermo-optic coefficient and the thermal conductivity.

III. EXPERIMENT

The lyotropic liquid crystal studied is a mixture of potassium laurate (KL), 1-decanol (DeOH), and water with different relative concentrations (Table I). Potassium laurate was synthesized from lauric acid (Merck), and recrystallized three times in absolute ethanol (Merck). DeOH (from Fluka, purity p.a. >98%) was purified by freezing, and the water was distilled and deionized. The errors in weighting are evaluated to be less than 0.5%. Samples were prepared and left at rest for about three days at room temperature ($T = 23^\circ \text{C}$), before being used in the experiments. Figure 1 shows the region of the phase diagram investigated. This mixture presents a calamitic nematic phase domain (N_c) at $T = 23^\circ \text{C}$, and all the measurements are performed at this temperature. The frontiers of this calamitic region are identified with the label F in Fig. 1. Different phases are present in the N_c frontiers: L_α , ISO, BIP, and N_d are the lamellar, isotropic, two-phase-region (L_α and ISO) and discotic nematic phases, respectively. These phases are identified by optical microscopic (texture observations and conoscopic measurements) and x-ray diffraction techniques. The N_c samples in the phase diagram are chosen in such a way as to keep constant the mass fraction (mol %, hereafter represented by

TABLE I. Compositions of the different samples in mol %. Mixtures A, B, C, D, AB, AC, and AD, present a calamitic nematic phase (N_c) at $T = 23^\circ \text{C}$. Mixtures denoted by F are the frontiers of the N_c domain.

Sample ↓	KL (mol %)	DeOH (mol %)	water (mol %)
A	3.14	1.20	95.66
AB	3.13	1.15	95.72
AC	3.19	1.20	95.61
AD	3.18	1.14	95.68
B	3.11	1.10	95.79
C	3.23	1.21	95.56
D	3.22	1.08	95.70
F ₁	3.08	1.29	95.63
F ₂	3.16	1.30	95.54
F ₃	3.25	1.28	95.47
F ₄	3.28	1.21	95.51
F ₅	3.27	1.00	95.73
F ₆	3.11	1.07	95.82
F ₇	3.06	1.19	95.75

[]) of DeOH (direction $A \rightarrow C$), water (direction $A \rightarrow D$) or KL (direction $A \rightarrow B$). The chemical and thermal stability of the samples were checked by measuring the optical birefringence as a function of temperature on consecutive days after the sample's preparation. After at least ten days of sample preparation, both the birefringence and the transition temperatures do not present changes larger than about 0.1% in their values. A small amount ($\sim 1.4 \times 10^{13}$ grains/ml) of a surfacted water-based ferrofluid (from Ferrofluidics Corp.) is added to the mixtures with the double aim to improve the light absorption and alignment of the nematic sample in a magnetic field. The magnetic grains are made of Fe_3O_4 , with mean diameter of 154 Å (standard deviation of 94 Å), double coated with oleic acid. The liquid crystal is encapsulated in rectangular glass cells 200 μm thick. Initially, the sample is oriented in a static magnetic field in an electromagnet ($H_1 \sim 10 \text{ kG}$). In this configuration, the sample in the nematic (N_c) phase orients in a planar geometry, with the director parallel to H_1 . After that, the sample is placed in a Z-scan apparatus where a magnetic field (from permanent magnets

FIG. 1. Surface of the phase diagram of the mixture KL/DeOH/water at $T = 23^\circ \text{C}$. The symbols $\bullet$, $\triangle$, ∇ , $\circ$, and $\square$ represent the N_c , $\text{ISO} + L_\alpha$, ISO , N_d , and L_α phases, respectively.

FIG. 2. Time evolution of the absolute optical transmittance in three successive positions of the sample along the z axis. Sample AD, $T = 23^\circ\text{C}$.

$H_2 \sim 1$ kG is present. This field, which keeps the same direction of the former H_1 , will keep the orientation of the sample during the measurements. The data acquisition is made with temporal resolution, and the signal's temporal evolution is measured. Details about the experimental setup were presented in Ref. [16].

IV. RESULTS AND DISCUSSION

The N_c domain of the phase diagram presented in Fig. 1 is surrounded, in the top-left frontier, by a discotic nematic phase (samples F1, F2, and F7) [18]; in the top-right frontier by a two-phase region constituted by the coexistence of lamellar and isotropic phases (samples F3 and F4); in the bottom-right frontier by a lamellar region (sample F5); and in the bottom-left frontier by an isotropic region (samples F6).

In the Z-scan experiment, due to the presence of a mechanical chopper in the laser beam trajectory, the incident beam has (in time) a square-wave-type profile. Depending upon the sample's position with respect to the focus of the beam, the detected transmittance (also called the time evolution of the detected signal) has its shape modified by the sample with respect to the original square-wave type. Figure 2 presents three typical profiles of the detected signal as a function of time in three positions of the sample with respect to the laser beam focus (at $z=0$), along the z axis. With the measured functions $\Gamma(z, t)$ it is possible to calculate the normalized transmittance $S(z)$. Figure 3(a) shows a typical Z-scan curve of the lyotropic mixture in the calamitic nematic phase with an incident power $P = 119$ mW on the sample and $\Delta t = 18$ ms laser pulses. Equation (2) is used to fit the experimental data to obtain the parameter θ [solid line in Fig. 3(a)]. A systematic deviation of the fitted curve from the experimental data is observed specially for large values of $|z|$. In the fitting procedure, the parameter θ controls first the peak-to-valley amplitude ΔS_{pv} , and, second, the asymptotic behavior at large values of $|z|$. Our results show that the experimental values of $S(z)$ decrease with a smaller rate

FIG. 3. Typical Z-scan transmittances. Sample AD, $T = 23^\circ\text{C}$. The nematic director is parallel to the incident electric field. (a) Normalized transmittance $S(z)$. The solid line is a best fit to Eq. (2). (b) Time evolution of the detected signal, $\Gamma(z = 0.75 \text{ mm}, t)$. The solid line is a best fit to Eq. (4).

(with respect to the sample position) near the focus ($|z| \lesssim 3.5$ mm), and with a larger rate in the far field ($|z| \gtrsim 3.5$ mm), when compared with the fitted curve. This result seems to indicate that two thermal behaviors, with different thermal response times, should be present in the lyotropic sample, depending on the sample position with respect to the focus of the Gaussian-shaped beam. The heat conductivities could be temperature dependent, since the micelles change their shape anisotropy as a function of temperature [19]. We will return to this point later on. A typical set of data of $\Gamma(z = 0.75 \text{ mm}, t)$ is presented in Fig. 3(b). Equation (4), with the value of θ previously obtained, is used to fit the experimental data and obtain the parameter t_c . The error bars in Fig. 3 also take into account the reproducibility of the experiments. This procedure enables us to calculate k and dn/dT for each sample investigated in different experimental conditions, with the electric field of the laser beam parallel or perpendicular to the sample director $\mathbf{n}$. These values are presented in Table II. The value of the linear absorption coefficient, measured independently with a photospectrometer, is $\alpha = (4.4 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. The errors presented in Table II take into account not only the usual propagation and the

TABLE II. Values of the thermal conductivities and thermo-optical coefficients of the nematic samples, in the parallel ($\parallel$) and perpendicular ($\perp$) orientations of $\mathbf{n}$ with respect to the electric field of the laser beam.

Sample $\downarrow$	$k_{\parallel}$ (W/m °C)	$k_{\perp}$ (W/m °C)	$-dn_{\parallel}/dT$ (10^{-5} °C $^{-1}$)	$-dn_{\perp}/dT$ (10^{-5} °C $^{-1}$)
A	0.16 ± 0.04	0.10 ± 0.03	8.2 ± 2.1	10.6 ± 2.7
B	0.14 ± 0.04	0.10 ± 0.03	13.5 ± 3.4	4.7 ± 1.2
C	0.10 ± 0.03	0.13 ± 0.03	3.6 ± 0.9	4.2 ± 1.1
D	0.23 ± 0.06	0.23 ± 0.06	13.2 ± 3.3	8.7 ± 2.2
AB	0.08 ± 0.02	0.13 ± 0.03	3.9 ± 1.0	4.6 ± 1.2
AC	0.39 ± 0.10	0.63 ± 0.16	30.0 ± 7.5	3.4 ± 0.9
AD	0.12 ± 0.03	0.12 ± 0.03	7.8 ± 2.0	5.0 ± 1.3

reproducibility of the experiments, but also the quality of the fitting. The thermal lens model predicts [8] that $\theta \propto P$. Figure 4 shows the linear dependence of θ with P , with sample F7 (isotropic phase), in good agreement with the TLM. The same behavior is observed with the nematic samples in both orientational conditions. Let us return to the point of the two possible thermal behaviors pointed out above. It is expected that the sample temperature varies [20] as a function of its position with respect to the focus beam: the closer to the focus, the higher the temperature. Figure 5 shows the data of Fig. 3 with two different fit procedures with Eq. (2). In the first one [Fig. 5(a)], only experimental points near the focus ($|z| \lesssim 3.5$ mm) are used; and in the second one [Fig. 5(b)], data with $|z| \gtrsim 3.5$ mm and $|z| \lesssim 1$ mm, namely, the far field limit, are used. Table III shows the thermal parameters obtained with these two fit procedures. Our results indicate that the thermal parameters obtained in the far field limit are smaller (about 1/2 in the case of the parallel configuration and 1/3.4 in the case of the perpendicular configuration) when compared to those obtained in the position closest to the focus. This result can be due to different aspects of the physics of lyotropics. One of them is the large amount of water present in these systems (see Table I). As the thermal conductivity of water increases with temperature [21], this could be one of the sources responsible for the higher values

FIG. 4. Dependence of θ on the incident power P . Sample F6, $T = 23$ °C.

FIG. 5. Data of Fig. 3 with two different fit procedures to Eq. (2): (a) Experimental data with $|z| \lesssim 3.5$ mm. (b) Experimental data with $|z| \gtrsim 3.5$ mm and $|z| \lesssim 1$ mm.

of k obtained with the sample near the beam focus. However, other aspects of the lyotropic system must also be taken into account. It is known that the shape anisotropy of the micelles decreases in the nematic domain as the temperature increases toward the isotropic phase [19]. These changes in the microscopic structure of the micelles as a function of temperature could also modify the thermal properties of the medium. In this framework, the values of the thermal parameters pre-

TABLE III. Values of the thermal conductivities and thermo-optical coefficients of the nematic sample AD, in the parallel ($\parallel$) and perpendicular ($\perp$) orientations of $\mathbf{n}$ with respect to the electric field of the laser beam. Values obtained from the fit of Eq. (2) to the Z-scan experimental data, with emphasis on the points near the focus (first row) and in the far field (second row).

	$k_{\parallel}$ (W/m °C)	$k_{\perp}$ (W/m °C)	$-dn_{\parallel}/dT$ (10^{-5} °C $^{-1}$)	$-dn_{\perp}/dT$ (10^{-5} °C $^{-1}$)
$ z \lesssim 3.5$ mm	0.12 ± 0.02	0.12 ± 0.02	7.9 ± 1.0	5.1 ± 0.9
$ z \gtrsim 3.5$ mm	0.07 ± 0.02	0.04 ± 0.02	4.1 ± 0.7	1.5 ± 0.2
and $ z \lesssim 1$ mm

FIG. 6. Anisotropies of the measured parameters of the N_c phase along the three different directions in the phase diagram. Data are extracted from Table II. (a) Thermo-optic coefficients. (b) Thermal conductivities.

sented in Table II must be considered as effective values, closer to those obtained with the sample near the beam focus.

An interesting result of our measurements is the negative sign of both parallel and perpendicular thermo-optic coefficients. It is well known [3,22] that in thermotropic nematic liquid crystals $dn_{\perp}/dT > 0$ and $dn_{\parallel}/dT < 0$. In the case of lyotropics, however, a different behavior was observed in the mixture decylammoniumchloride-ammoniumchloride-water [23], where the ordinary and extraordinary refractive indices decrease as T increases toward the nematic-to-isotropic phase transition. Our results indicate that the thermo-optic coefficients of the potassium laurate mixture present the same behavior of the decylammoniumchloride mixture. The modification of the shape anisotropy of the micelles as a function of temperature should be responsible for this difference between lyotropics and thermotropics.

Let us now discuss the evolution of the different parameters presented in Table II as we move in the three directions ($A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$, and $A \rightarrow D$) in the phase diagram. Figures 6(a) and 6(b) show the evolution of the thermo-optical coefficient and thermal conductivity anisotropies, respectively. The solid and dashed lines in the figures are only guides for the eyes. All the paths start in sample A, near the top-left frontier, in the N_c domain.

A. Direction $A \rightarrow C$

Along this direction, $[\text{DeOH}] \sim 1.20 \text{ mol } \%$, $[\text{KL}]$ and $[\text{water}]$ increase, both anisotropies increase (sample AC) and then decrease (sample C). These results are consistent with the picture in which the micelles increase their shape anisotropy, increasing their dimensions in the plane perpendicular to the amphiphilic bilayer (since the bilayer is almost independent of the concentration of the compounds, being defined essentially by twice the length of the KL molecule). The decrease of the anisotropies observed in Fig. 6 is due to the proximity of the two-phases frontier ($\text{ISO} + L_a$), with the increase of the water concentration in the mixture. The two-phase region is characterized by the coexistence of the isotropic phase and droplets (with typical sizes of some μm) with a lamellar structure, randomly oriented. The values of the thermal conductivity anisotropies obtained are of the same order of magnitude of those measured by Bento *et al.* [24].

B. Direction $A \rightarrow B$

Along this direction, $[\text{KL}] \sim 3.13 \text{ mol } \%$, $[\text{DeOH}]$ decreases and $[\text{water}]$ increases, the thermal conductivity anisotropy decreases, and the thermo-optic anisotropy decreases (sample AB) and after changes its sign and increases (sample B). It is known that the DeOH molecules are located [25] mostly in the flat part of the micelles. Decreasing the concentration of DeOH leads to a decrease of the shape anisotropy of the micelles (the bilayer remains almost constant during this process); moreover, the increase of the water concentration increases the intermicellar separation, favoring the isotropic phase. These facts should explain the reduction of the thermal conductivity anisotropy from sample A to sample B, and the thermo-optical anisotropy from sample A to sample AB. There is, however, an unexpected behavior of the thermo-optic anisotropy from sample AB to sample B. This result could be related to the proximity of the birefringent N_d phase domain.

C. Direction $A \rightarrow D$

Along this direction, $[\text{water}] \sim 95.68 \text{ mol } \%$, $[\text{DeOH}]$ decreases and $[\text{KL}]$ increases, the thermal conductivity anisotropy decreases, and the thermo-optic anisotropy changes its sign (sample AD) and afterward remains almost constant (sample D). Along this direction in the phase diagram an increase of the micellar shape anisotropy is expected, until the first-order phase transition $N_c \rightarrow L_a$. In principle an increase of the anisotropies is expected, and the micelles tend to collapse in large structures, for which it is more difficult to maintain the original planar orientational geometry with small magnetic fields (as can be used in our experimental setup). This effect seems to be the responsible for the results observed.

V. CONCLUSIONS

Z-scan measurements are performed in ferrolyotropic nematic mesophases at a fixed temperature (in the calamitic nematic phase), but with different relative concentrations. The thermal lens model (TLM) is used to obtain the nonlinear parameters (the thermo-optic coefficients and thermal

conductivities) of the liquid crystals. The fit of the theoretical expressions of the TLM to the experimental data indicates that two thermal behaviors with different nonlinear parameters are present, depending on the heating of the sample. This behavior should be related to the modifications of the micellar shape anisotropy as a function of the sample temperature. The anisotropies of the thermo-optic coefficients and the thermal conductivities could be related to the local

order and microscopic structure of the nematic phase in different positions of the N_c domain.

ACKNOWLEDGMENTS

FAPESP, CNPq, and PRONEX are acknowledged for financial support.

-
- [1] I. C. Khoo, in *Liquid Crystals: Physical Properties and Non-linear Optical Phenomena* (Wiley, New York, 1995), and references therein.
 - [2] C. W. Greef, J. Lu, and M. Lee, *Liq. Cryst.* **15**, 75 (1993).
 - [3] C. W. Greef, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **238**, 179 (1994).
 - [4] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).
 - [5] H. Chenming and J. R. Whinnery, *Appl. Opt.* **12**, 72 (1973).
 - [6] S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).
 - [7] S. Wu and N. J. Dovichi, *Appl. Phys.* **67**, 1170 (1990).
 - [8] C. A. Carter and J. M. Harris, *Appl. Opt.* **23**, 476 (1984).
 - [9] S. E. Bialkowski and A. Carter, *Appl. Opt.* **36**, 6711 (1997).
 - [10] F. Jürgensen and W. Schröer, *Appl. Opt.* **34**, 41 (1995).
 - [11] I. Jánossy, L. Csillag, and A. D. Lloyd, *Phys. Rev. A* **44**, 8410 (1991).
 - [12] I. Jánossy and T. Kósa, *Opt. Lett.* **17**, 1183 (1992).
 - [13] *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, edited by B. Berkovski and V. Bashtovoy (Begell House, Wallingford, 1996).
 - [14] F. Brochard and P. G. de Gennes, *J. Phys. (France)* **31**, 691 (1970).
 - [15] A. M. Figueiredo Neto and M. M. F. Saba, *Phys. Rev. A* **34**, 3483 (1986).
 - [16] S. L. Gómez, F. L. S. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, T. Kósa, M. Muramatsu, and R. J. Horowicz, *Phys. Rev. E* **59**, 3059 (1999).
 - [17] L. C. Oliveira, T. Catunda, and S. C. Zilio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 2649 (1996).
 - [18] Taking into account the topology of the known phase diagrams of lyotropic nematics, a biaxial nematic phase is expected to be present between the N_c and N_d phases. See, for example, A. M. Figueiredo Neto, in *Phase Transitions in Complex Fluids* (Ref. [19]).
 - [19] A. M. Figueiredo Neto, in *Phase Transitions in Complex Fluids*, edited by P. Tolédano and A. M. Figueiredo Neto (World Scientific, Singapore, 1998), p. 151.
 - [20] P. Jägemalm, D. S. Hermann, L. Komitov, and F. Simoni, *Liq. Cryst.* **24**, 335 (1998).
 - [21] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, FL, 1998), pp. 6–177.
 - [22] F. Simoni, *Liq. Cryst.* **24**, 83 (1998).
 - [23] T. Haven, K. Radley, and A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **75**, 87 (1981).
 - [24] A. C. Bento, A. J. Palangana, L. R. Evangelista, M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, E. C. da Silva, and A. M. Mansanares, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3371 (1996).
 - [25] Y. Hendriks, J. Charvolin, and M. Rawiso, *Phys. Rev. B* **33**, 3534 (1986).