

# **NEWLLER MARCELO KIMURA**

# Estudos de Parâmetros de Ordem e Não-linear em Fases Nemáticas Liotrópicas.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana.

Tese apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá Para a Obtenção do título de Doutor em Física

Maringá Março de 2008

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Newller Marcelo Kimura

# Estudos de Parâmetros de Ordem e Não-linear em Fases Nemáticas Liotrópicas.

Tese apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá Para a Obtenção do título de Doutor em Física

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio José Palangana - UEM/PR (Orientador) Prof. Dra. Suhaila Maluf Shibli – USP/SP Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold – UFSC/SC Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes – UEM/PR Prof. Dr. Ronaldo Celso Viscovini – UEM/PR

> Maringá Março - 2008



**Meus sinceros agradecimentos:** 

Ao **Prof. Dr. Antonio José Palangana** pela orientação do trabalho bem como por todo o apoio, incentivo e conhecimento que me foram transmitidos.

Ao **Prof. Dr. Sergio Leonardo Gomes** por toda ajuda na implantação da técnica de varredura-Z no laboratório de cristais líquidos da UEM.

Ao **Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes** por todo incentivo e conhecimento que me foram transmitidos.

Ao **Prof. Dr. Manoel Simões** por todo conhecimento que me foram transmitidos.

Ao **Prof. Dr. Ronaldo Celso Viscovini** por todo incentivo e conhecimento que me foram transmitidos.

Ao **Prof. Msc. Perseu Ângelo Santoro** pelo suporte e manutenção dos equipamentos, assim como na síntese do Laurato de Potássio.

i

A todos os companheiros do Laboratório de Cristais Líquidos da UEM, em especial ao **Anderson Reginaldo Sampaio**, pela ajuda nas medidas realizadas.

A todos os companheiros de estudos, em especial Alcir Nunes Rosa e Nilson E. S. Filho.

Ao Marcos A. Moleiro pela ajuda no programa de aquisição de dados.

Ao Marco A. Carvalho pelo suporte em informática.

Aos membros da oficina mecânica do Departamento de Física da UEM, pela fabricação das peças utilizadas no trabalho.

Aos meus pais **Luis e Luci** por todo o apoio e incentivo que me foram transmitidos.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização do trabalho.

Ao CNPq, PADCT e a Capes pela ajuda financeira.



No presente trabalho estudaremos, inicialmente, a transição de fase isotrópica reentrante – nemática discótica (N<sub>D</sub>) através de análise digital de texturas e refratometria óptica. Os parâmetros ópticos, índices de refração ordinário e extraordinário, obtidos neste estudo permitiram com base na equação de Vuks, determinar a refratividade molar no domínio da fase N<sub>D</sub> e nas proximidades de sua respectiva transição para as fases isotrópicas. Em seguida, a transição de fase isotrópica reentrante – nemática calamítica ( $N_c$ ) é investigada e, neste contexto, foi determinado o parâmetro de ordem macroscópico orientacional em um ponto particular do domínio da fase N<sub>C</sub>, onde a birrefringência óptica assume um valor máximo. Num segundo momento, o índice de refração não linear e difusividade térmica foram determinados nas fases nemáticas liotrópicas uniaxiais via técnica de varredura-Z na concepção de um modelo de lente térmica. Esta investigação possibilitou determinar a anisotropia do índice de refração não-linear e difusividade térmica — que é positiva (negativa) na fase  $N_D$  ( $N_C$ ) e positiva (negativa) na fase N<sub>C</sub> (N<sub>D</sub>), respectivamente. Estes resultados são analisados e discutidos em termos da variação das dimensões dos objetos micelares e comparados com outros dados existentes na literatura líquida cristalina.



In this work the reentrant isotropic – discotic nematic phase (N<sub>D</sub>) transition is initially studied through the digital analysis of textures and optical refractometry. The optical parameters, ordinary and extraordinary refractive indices, obtained in this study allowed, based on the Vuks equation, the determination of the molar refractivity in the domains of the N<sub>D</sub> phase and in the vicinity of its respective transition to the isotropic phases. Near, the reentrant isotropic – calamitic nematic phase (N<sub>c</sub>) transition is investigated and in this context the macroscopic orientational order parameter was determined in a particular point of the domain of the N<sub>C</sub> phase, where the optical birefringence takes a maximum value. On a second moment, the parameters - non-linear refractive index and thermal diffusivity - were determined in the uniaxial lyotropic nematic phases through the Z-scan technique in the conception of a model of thermal lens. This investigation enabled the determination of the anisotropy of non-linear refractive index and thermal diffusivity, which is positive (negative) in the  $N_D$  ( $N_C$ ) phase and positive (negative) in the N<sub>C</sub> (N<sub>D</sub>) phase, respectively. The results are analyzed and discussed in terms of the variation in the dimensions of micellar objects and compared to other data existing in liquid crystals literature.

# <sup> (indice</sup>

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
CAP.1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Cristais líquidos	1
1.1.1 - Cristais líquidos Termotrópicos	2
1.1.2 - Cristais líquidos Liotrópicos	5
1.2 – Parâmetro de Ordem	7
1.3 – Óptica não-linear	9
1.4 – Objetivos	.10
1.5 – Referências	.13

CAP.2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 14	
2.1 – Equações de Maxwell	
2.2 – Interação de luz com a Matéria19	
2.3 – Oscilador Harmônico de Lorentz	
2.4 – Índice de Refração Complexo 23	
2.5 – Equações de Clausius-Mossotti	
2.6 – Equação de Vuks e parâmetro de ordem	
2.7 – Óptica não-linear33	
2.7.1 – Efeito Eletro-óptico	
2.7.1.a – Efeito Kerr 47	
2.7.1.b – Efeito Auto modulação de fase	
2.7.1.c – Auto focalização 49	
2.7.2 – Efeitos térmicos 50	
2.8 – Técnica de varredura-Z 51	
2.9 – Técnica de varredura-Z com resolução temporal	
2.10 – Modelos teóricos	
2.10.1 – Modelo de Sheik-Bahae	
2.10.2 – Modelo de lente térmica60	
2.11 – Referências	

# CAP.3 – TÉCNICAS E ARRANJO EXPERIMENTAL 66

1 – Microscopia óptica de luz polarizada	66
3.1.1 – Análise digital de texturas	68
2 – Refratometria	. 71
3 – Técnica de varredura-z com resolução temporal	. 74
4 – Amostras	. 78
3.4.1 – Diagrama de Fases	79
3.4.2 – Controle de Temperatura e Acondicionamento	81
3.4.4 – Orientação	82
5 – Referências	86

# CAP.4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Análise digital de texturas	87
4.2 – Índice de refração	
<b>4.1.1</b> – Índice de Refração Fase $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I$	90
4.1.2 – Índice de Refração Fase $I_{RE}  ightarrow N_C  ightarrow I$	92
4.3 – Refratividade Molar	95
4.4 – Parâmetro de ordem	96
4.5 – Expoente crítico	97
4.6 – Técnica de Z-scan	101
4.6.1 – Índice de Refração não-linear	101
4.6.2 – Difusividade Térmica	104
4.6.3 – Índice de refração não-linear e difusividade térmica e	m função
da temperatura	105
4.7 - Referências	107

# CAP.5 - CONCLUSÕES

108

## APÊNDICES

Apêndice A – Perfil Gaussiano	111
Apêndice B – Artigos publicados	117

87



# 1.1 - Cristais Líquidos

Os cristais líquidos foram observados pela primeira vez pelo botânico austríaco F. Reinitzer em 1888<sup>1</sup>. Ele observou a existência de dois pontos de fusão no benzoato de colesterila. Com o aumento da temperatura, a amostra da fase sólida transitava para um líquido turvo; em seguida, o material mudava de fase novamente, mas desta vez, para um líquido transparente. O físico alemão Otto Lehmann estudou, com o auxílio de um microscópio equipado com um polarizador e uma platina de aquecimento, amostras enviadas por F.Reinitzer. Verificou-se que na fase em que o líquido era turvo, a substância era um líquido homogêneo, mas que o seu comportamento na presença de uma luz polarizada era semelhante ao comportamento de um cristal. Esta observação deu origem à denominação "Cristal Líquido".

Destacamos os cristais líquidos como objeto de numerosas pesquisas tanto básicas como tecnológicas. Podendo ser encontrado entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, o cristal líquido é considerado um estado intermediário da matéria. Esse estado pode ser chamado de mesofase ou fase mesomórfica<sup>2</sup>. Os cristais líquidos podem fluir como um líquido ordinário e apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas similares aos sólidos

cristalinos. Os cristais líquidos são divididos em dois grandes grupos: os termotrópicos e os liotrópicos<sup>3, 4</sup>.

# 1.1.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos de moléculas anisométricas, longas e estreitas ou também em forma de discos. Os parâmetros relevantes nas transições de fase são fundamentalmente a temperatura e a pressão. Estes materiais foram classificados em 1922, por G. Friedel, de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, em três classes: esméticos, nemáticos e colestéricos<sup>2</sup>. As moléculas dos cristais líquidos termotrópicos nemáticos possuem uma ordem orientacional de longo alcance sem a existência de ordem translacional de longo alcance. Em geral, suas moléculas são alongadas, o que permite aproximá-las por bastões rígidos, conforme figura 1.1 (a). Orientam-se com seu eixo de simetria, quase que paralelos uns aos outros em uma direção média. Essa direção média de orientação das moléculas pode ser induzida por efeito de parede<sup>5 6</sup> ou por meio de campos aplicados<sup>7</sup>. A representação da orientação média das moléculas é expressa pelo vetor unitário  $\vec{n}$ , denominado diretor.

Os cristais líquidos colestéricos são constituídos em uma configuração de planos nemáticos com alteração na direção de orientação do diretor  $\vec{n}$ . Essas fases possuem uma helicidade com o eixo da hélice numa direção normal à direção de orientação das moléculas. A helicidade de um cristal líquido colestérico é representada pelo passo da hélice, ilustrado na figura 1.1 (b). Assim, a fase nemática é uma fase colestérica de passo infinito. As moléculas nesta fase apresentam atividades ópticas e a estrutura helicoidal pode ser levógira ou dextrógira<sup>2</sup>.



Figura 1.1 – Representação do arranjo molecular em cristais líquidos, (a) Fase nemática composta de moléculas alongadas, (b) fase colestérica, apresentando mudança (rotação) na direção do diretor, (c) fase A (esmética A). O vetor unitário **n** (diretor) indica a direção preferencial das moléculas.

Os cristais líquidos esméticos são subdivididos em A, B e C entre outros, pois são materiais que apresentam um grau de ordenamento translacional em suas camadas. Devido a isso, sua viscosidade é maior em relação à fase nemática. As mesofases do tipo A possuem moléculas alinhadas com seus centros de massa espaçados de forma irregular no interior da camada como vemos na figura 1.1 (c). A mesofase do tipo esmética B não possui grande fluidez, pois seus centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação com ordem hexagonal<sup>2</sup>. Os esméticos do tipo C são semelhantes ao esmético A, porém com as moléculas inclinadas em relação às camadas. Além das fases líquido cristalinas mencionadas anteriormente existem muitas outras, como: colunares, cúbicas hexagonais, dentre outras <sup>4, 5</sup>. Existem estudos recentes em uma nova fase, formada por moléculas em forma de banana (figura 1.2 (d)) que, apesar de serem moléculas não-quirais, formam domínios macroscópicos quirais

que permitem a obtenção de estados ferroelétricos com a aplicação de campos externos<sup>8, 9</sup>. Os cristais líquidos poliméricos (PLCs – "Polymeric Liquid Crystals") são uma classe dos materiais que combinam as propriedades dos polímeros com as dos cristais líquidos. Estes "híbridos" mostram as mesofases características dos cristais líquidos ordinários, contudo mantêm muitas das propriedades úteis e versáteis dos polímeros possibilitando, por exemplo, a construção de displays flexíveis.



Figura 1.2 – Moléculas termotrópicas. (a) n-(p-metoxibenzilideno)-p-butilanilina (MBBA), (b) p-azoxianizol (PAA), (c) discótica e (d) tipo banana.

Em geral, as substâncias que dão origem a cristais líquidos termotrópicos apresentam mais de uma fase quando passam do estado sólido para o estado líquido. Uma seqüência, normalmente observada, é: sólida cristalina — esmética — nemática ou colestérica — isotrópica. Os cristais líquidos termotrópicos são de

interesse tanto para pesquisa básica quanto para pesquisa aplicada como, por exemplo, em displays, sensores de temperatura, entre outros.

1.1.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos:

As primeiras observações de cristais líquidos liotrópicos foram feitas em 1854 por R. Virchow (médico e cientista) em estudos da mielina (camada que reveste o neurônio). Posteriormente, em 1950, Elliott e Ambrose observaram a formação de uma fase líquida birrefringente se dissolvendo poli-y-benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio. Estes sistemas são compostos por dois ou mais constituintes, ou seja, misturas de surfactantes em solvente, em geral a água. Os surfactantes têm como característica comum serem constituídos por moléculas anfifílicas, que possuem uma parte polar (afinidade a água) ligada a uma cadeia carbônica apolar (afinidade a óleo). Usualmente pode-se dizer que estas moléculas são formadas por uma cabeça polar e uma cauda carbônica. Nessas misturas liotrópicas de moléculas anfifílicas, acima de uma concentração chamada concentração micelar crítica, formam-se aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes, chamadas micelas<sup>2, 10</sup>. Se utilizarmos solventes não-polares, serão formadas as chamadas *micelas reversas*, onde a cauda fica na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior.

As transições de fase em cristais líquidos liotrópicos são caracterizadas pela temperatura, concentração e pressão. As micelas podem assumir várias formas e dimensões dependendo da concentração da mistura e da temperatura. As fases liotrópicas mais estudadas têm sido as nemáticas uniaxiais discótica e calamítica, nemática biaxial e as respectivas fases colestéricas, lamelares, hexagonais. A fase nemática geralmente é formada por micelas com o formato discótico ou cilíndrico usualmente conhecidas como nemático discótico (N<sub>D</sub>) e nemático cilíndrico (N<sub>C</sub>) as quais podem ser observadas na figura 1.3 (a) e (b), respectivamente. A existência da mesofase nemática biaxial (N<sub>B</sub>) foi experimentalmente reportada em um trabalho marcante da literatura sobre cristais

líquidos pelo grupo de A. Saupe (Kent - USA) na década de 80. Posteriormente, nemáticos biaxiais foram também observados em sistemas termotrópicos poliméricos com peso molecular baixo<sup>11</sup>. As fases lamelares (L) apresentam suas moléculas dispostas em camadas contendo água entre as camadas adjacentes, formando uma estrutura muito semelhante àquela das membranas biológicas (figura 1.3 (c)). A fase hexagonal também é formada por micelas cilíndricas, de comprimento indefinido, arranjadas paralelamente umas às outras em uma disposição hexagonal no espaço.

A importância dos liotrópicos deve-se a pesquisas de caráter fundamental onde, por exemplo, investiga-se a estrutura micelar, a termodinâmica de transições de fase dentre outros parâmetros, além de algumas aplicações práticas. Um fator importante é o aspecto multidisciplinar em áreas como a biologia, devido à similaridade que estas fases liotrópicas têm com a membrana celular e estruturas no interior da célula<sup>10</sup>.



Figura (1.3) – Ilustração de uma molécula anfifílica e sua disposição em fases liotrópicas: (a) micela discótica, (b) micela cilíndrica e (c) fase lamelar.

A fase isotrópica de um cristal líquido não apresenta ordem orientacional de longo alcance. Portanto, esta é uma fase onde a birrefringência ( $\Delta n$ ) é nula. Embora a

fase isotrópica apresente  $\Delta n = 0$  é possível induzir uma birrefringência não nula utilizando gradientes de velocidade no interior dessa fase. Tal fato foi verificado experimentalmente em ambos os sistemas líquidos cristalinos<sup>12, 13</sup>.

Segundo W. Maier e A. Saupe<sup>14</sup>, a fase isotrópica em termotrópicos é esperada somente em altas temperaturas, pois, com o aumento da entropia, a fase ordenada (nemática) tende para um estado de desordem diminuindo assim a simetria e originando tais fases (fase isotrópica). Por outro lado, diagramas de fases obtidos a partir de misturas de laurato de potássio (LK), decanol (DeOH) e água deuterada (D<sub>2</sub>O), mostram claramente a ocorrência de uma fase isotrópica (reentrante) em baixa temperatura. A existência da mencionada fase isotrópica é creditada a variação térmica da anisotropia de forma da micela<sup>15</sup>. As transições nemáticas uniaxiais para as respectivas fases isotrópica reentrante e isotrópica são objetos de investigação do presente trabalho.

# 1.2 – Parâmetro de Ordem

A direção média de orientação do eixo maior da molécula (micela) é chamada de vetor diretor ( $\hat{n}$ ), e o ângulo formado entre o diretor e o eixo maior de cada molécula é definido como  $\theta$  como podemos ver na figura 1.4. Na fase isotrópica o ângulo  $\theta$  varia entre 0° e 90° representando todas as possíveis direções de um arranjo aleatório.



figura 1.4 - Ilustração do ângulo formado entre o diretor e o eixo maior da

molécula (micela) do cristal líquido.

Em 1942 V. Tsevtkov definiu o parâmetro de ordem microscópio orientacional (*S*) de maneira a quantificar a ordem presente nos cristais líquidos nemáticos, sendo dado pela equação (1.1):

$$S = \frac{1}{2} \left\langle 3\cos^2 \theta - 1 \right\rangle \tag{1.1}$$

Quando as moléculas da fase nemática estão totalmente alinhadas temos S = 1, e quando as moléculas estão distribuídas aleatoriamente (fase isotrópica) temos o valor médio  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$  e neste caso S = 0. A figura 1.5 mostra o comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura para uma típica fase nemática termotrópica. Os valores usuais de *S* variam entre 0,3 e 0,9. Note que S varia descontinuamente nas proximidades da temperatura de transição nemática – isotrópica (T<sub>NI</sub>), definindo a referida transição como sendo de primeira ordem.



Figura 1.5 - Variação do parâmetro de ordem S com a temperatura.  $T_{NI}$  representa a temperatura de transição para a fase isotrópica.

A ordem orientacional em um cristal líquido nemático pode ser expressa pelo parâmetro de ordem escalar *S* (microscópico) ou pelos invariantes do tensor parâmetro de ordem,  $\tilde{Q}$  (macroscópico). Do ponto de vista macroscópico, o estudo da birrefringência óptica e a anisotropia de susceptibilidade diamagnética são parâmetros de interesse, em particular, nas proximidades da transição nemática – isotrópica. É importante ressaltar que, segundo nosso conhecimento, até o presente momento, o referido parâmetro tem sido pouco investigado em sistemas liotrópicos e em particular em misturas com a presença da fase isotrópica reentrante.

#### 1.3 – Óptica não-linear

A óptica não-linear é um ramo da óptica que estuda a resposta não-linear de um meio à radiação eletromagnética. Somente a partir da demonstração do primeiro laser em 1960, os efeitos não-lineares foram observados, levando em consideração que a luz intensa pode provocar alterações nas propriedades (Indice de refração linear ou coeficiente de absorção) de alguns materiais, quando isso acontece as alterações do mesmo afetam a própria propagação da luz de maneira não-linear. P. Franken e colaboradores iniciaram os primeiros estudos em óptica não-linear com a observação de um segundo harmônico gerado na incidência de um laser em cristais de quartzo<sup>16</sup>. A incidência de luz intensa induz uma polarização não-linear no meio agindo como fonte, o que modifica os campos ópticos de forma não-linear. A primeira parte desse processo é governada pelas equações construtivas e pelas equações de Maxwell. A maior parte dos efeitos ópticos não-lineares podem ser descritas em termos da teoria eletrodinâmica clássica, com suscetibilidades não-lineares incluídas nas relações construtivas, que relacionam a polarização elétrica com as amplitudes dos campos eletromagnéticos.

Os primeiros estudos de propriedades ópticas não-lineares em cristais líquidos foram realizados no início da década de 80. As investigações, inicialmente, se

9

deram na fase isotrópica, com ênfase nas temperaturas próximas à transição com a fase nemática. Nas proximidades da transição com uma mesofase, acontece o aumento da correlação molecular, aumentando a resposta óptica não-linear. Em meios anisotrópicos, ocorria uma limitação experimental que era a dificuldade de orientação da amostra com espessura maior que  $100 \,\mu m$ . Lembrando 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 torna-se difícil. Por este motivo poucos trabalhos foram realizados antes da década de 80.

Houve maior interesse pela óptica não-linear após o descobrimento de uma grande não-linearidade devido a um processo de reorientação coletiva, em cristais líquidos nemáticos. Este fato mostra que um campo óptico atua sobre o diretor do cristal líquido de maneira muito similar a um campo elétrico de baixa freqüência, gerando um efeito não-linear intenso devido à mudança induzida opticamente no índice de refração. Outros aspectos da interação de um feixe laser com o cristal líquido que produzem uma intensa resposta óptica não-linear são de origem térmica. O primeiro estudo via espectroscopia de lente térmica, em nemáticos liotrópicos na fase calamítica, foi realizado na década de 90 e neste contexto serão discutidos, provavelmente, os primeiros resultados para a fase nemática.

#### 1.4 – Objetivos

A investigação experimental em cristal líquido passa pela microscopia óptica de luz polarizada direcionada à identificação e caracterização de texturas de diferentes fases líquido-cristalinas em particular nas proximidades de suas respectivas transições. A textura retrata a simetria macroscópica da fase, bem como as singularidades topológicas do diretor, em geral imposta pela superfície do porta amostra e/ou pela interação com campos externos. Uma análise cuidadosa das texturas permite, em muitos casos, além de identificar a fase em si, caracterizar também a direção local do diretor através do posicionamento adequado dos polarizadores. Estas considerações encontram-se em ressonância, em especial, nas fases nemáticas liotrópicas.

A identificação, via observações microscópicas, de texturas nas proximidades das transições de fases  $I_{Re} \rightarrow N_D \rightarrow I$  exige uma atenção especial. A fase N<sub>D</sub> se orienta na presença de campo magnético com o diretor da fase perpendicular à direção do campo aplicado e também por efeitos da superfície do porta-amostra – orientação homeotrópica. Durante observações microscópicas da referida fase, a textura "schlieren" se transforma, lentamente, em uma textura "pseudoisotrópica". Este é exatamente um aspecto da presente investigação realizada através de um método de processamento de análise digital de texturas de alta sensibilidade. O método foi introduzido, inicialmente em cristal líquido termotrópico, por A.Strigazi e colaboradores<sup>17</sup> e se mostrou sensível na caracterização de transição entre fases nemáticas termotrópicas e mais recentemente em sistemas liotrópicos.

Objetivamos tambem determinar os índices de refração das fases nemáticas uniaxiais e suas respectivas transições para as fases isotrópica e isotrópica reentrante. A caracterização das fases nemáticas uniaxiais N<sub>C</sub> e N<sub>D</sub>, do ponto de vista da óptica linear, requer medidas dos índices de refração extraordinário  $(n_{\perp})$  / ordinário  $(n_{\perp})$ . A refratometria de Abbe — fundamentada na reflexão interna da luz na interface entre a amostra nemática e a superfície do prisma do refratômetro — tem sido muito utilizada na determinação direta dos mencionados índices. Eles correspondem à direção de polarização da luz incidente paralela / perpendicular ao eixo óptico (diretor  $\hat{n}$ ) das respectivas fases, característica de um meio birrefringente. O interesse no estudo destes índices encontra ressonância nos fundamentos da ordem orientacional da fase nemática, visto que a diferença entre eles define birrefringência óptica ( $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ ). Trata-se de um parâmetro de ordem macroscópico relevante do meio líquido cristalino, uma vez que se relaciona com o parâmetro de ordem microscópico<sup>18, 19</sup> da fase nemática. Desta forma, pretende-se determinar, à luz da equação de Vuks, os parâmetros

refratividade molar e de ordem orientacional macroscópico nas regiões de interesse ao longo das fases nemática discótica e calamítica, respectivamente.

O estudo do índice de refração não-linear e da difusividade térmica é parte integrante dos objetivos do presente trabalho. Tais parâmetros serão determinados assim como as suas respectivas anisotropias através da técnica de varredura-Z, implementada em nosso laboratório para tal finalidade, nas referidas fases nemáticas uniaxiais com atenção especial voltada para a fase nemática discótica. Os resultados serão discutidos no contexto da variação de anisotropia de forma das micelas.

No capítulo 2, abordamos toda a fundamentação teórica do trabalho. No capítulo 3, apresentamos as técnicas / arranjos experimentais utilizados no presente trabalho assim como as amostras líquido cristalinas estudadas. No capítulo 4 apresentamos e discutimos os resultados experimentais. O capítulo 5 é destinado às conclusões do trabalho e possíveis perspectivas de continuidade para outros fluidos complexos. No apêndice A, temos uma breve fundamentação sobre o perfil gaussiano do laser e no apêndice B anexamos os trabalhos publicados e submetido relacionados com a problemática de investigação aqui apresentada.

# 1.5 - Referências

<sup>1</sup> F. Reinitzer, *Mh. Chem.* **9**, 421 (1888).

<sup>2</sup> S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals"., Cambride University Press, (1980).

<sup>3</sup> E.B. Priestley, "Introduction to Liquid Crystals", Plenum Press, New York, (1979).

<sup>4</sup> P. G. de Gennes, "*The Physics of Liquid Crystals*", 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon, Oxford, (1993).

<sup>5</sup> T. T. Sluckin, *Phys.Rev.Lett.* **55**, 1681 (1985).

<sup>6</sup> R. Barbieri and G.Durand, *Phys.Rev.A*, **41**, 2207 (1990).

<sup>7</sup> E. A. Oliveira, A. M. Figueiredo Neto and G. Durand, *Phys.Rev.A*, **44**, R825, (1991).

<sup>8</sup> T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **6**, 1231 (1996)

<sup>9</sup> G. Heppke and D. Moro, *Science*, **279**, 1872 (1998).

<sup>10</sup> G.H. Brown and J.J. Wolken, "*Liquid Crystals and Biological Structures*", Academic Press, N. York (1979).

<sup>11</sup> L. J. Yu and A. Saupe. *Phys. Rev. Lett.* **45** , 1000 (1980).

<sup>12</sup> P. Martinoty, S. Candau and J. Debeuvais, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1123 (1971).

<sup>13</sup> P. R. G. Fernandes, N. M. Kimura and J. N. Maki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **421**, 243 (2004).

<sup>14</sup> W. Maier and A. Saupe, Z. Naturtorschg, vol 14a, **882**, (1959) and Vol 15a, **287** (1960).

<sup>15</sup> M. J. Oliveira and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A. **34**, 3481 (1986).

<sup>16</sup> P. A. Franken, G. Weinreich and C. W. Peters, *Phys. Rev. Lett.* **7**,118 (1961).

<sup>17</sup> B. Montrucchio, A. Sparavigna and A. Strigazzi, *Liq.Cryst.* 24, 841 (1998).

<sup>18</sup> I.Haller, *Prog. Solid-State Chem.* **10**, 103 (1975).

<sup>19</sup> T. Beica, R. Maldovan, M. Tintaru, I. Enache and S. Frunza, *Cryst. Res. Technol.* **39**, 151 (2004)



# 2.1 - Equações de Maxwell

Os estudos da eletricidade e do magnetismo como um todo, levaram à formação de uma teoria e um formalismo matemático que integra ambos os campos. Não podemos falar em um campo elétrico sem levar em conta que suas variações provocam um campo magnético. Da mesma forma a variação de um campo magnético provoca um campo elétrico.

O campo eletromagnético foi descrito de forma consistente a partir do conjunto de equações enunciado por James Clerk Maxwell em 1873, o qual sintetizava as descrições do campo a partir dos trabalhos de Laplace, Gauss, Ampère, Biot e Savart. Maxwell participou com a inclusão de um termo ligando ao campo magnético a variação do campo elétrico, o qual foi chamado de corrente de deslocamento. As equações de Maxwell em um meio material descritas no sistema internacional de unidades podem ser observadas a seguir <sup>1, 2</sup>:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \tag{2.1}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{2.2}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$
(2.3)

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}$$
(2.4)

Nestas equações temos a relação entre o campo elétrico  $\vec{E}$  e a indução magnética  $\vec{B}$ ,  $\vec{J}$  é a densidade de corrente devido a presença de cargas livres no meio,  $\rho$  é a densidade de cargas livres do meio.

A interação do campo com a matéria é descrita em parte pelas cargas livres e o seu deslocamento. Temos que a relação conservação entre o deslocamento das cargas e a sua densidade é dada por:

$$\nabla \cdot J = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \tag{2.5}$$

O deslocamento da carga depende também do campo elétrico e do campo magnético atuando sobre ela, dado pela lei de Lorentz.

Outra forma de resposta do meio ao campo elétrico aplicado, é quando, ao colocarmos um isolante em um campo elétrico, ocorre a polarização do meio, ainda que este não contenha cargas livres. Esta polarização resultará em uma alteração do campo elétrico dentro do material. Da mesma forma, o campo magnético irá gerar uma magnetização de um meio, alterando o valor do campo atuando sobre cada molécula, átomo ou unidade constituinte do material.

Podemos expressar a contribuição da polarização e a magnetização do meio, empregando o vetor deslocamento do campo elétrico  $\vec{D}$  e o vetor de intensidade ou campo magnético  $\vec{H}$ . A dependência destes em função do campo elétrico  $\vec{E}$  e da indução magnética  $\vec{B}$  é dada pelas relações constitutivas do material,  $\vec{D} = \vec{D}(\vec{E}, \vec{B})$  e  $\vec{H} = \vec{H}(\vec{E}, \vec{B})$ , que descrevem o campo dentro de um meio material. Desta forma podemos incluir a dependência com a historia do sistema, por efeitos de histerese, além de efeitos não-lineares, anisotropia do meio, entre outras.

Para campos pouco intensos, em matérias sem histerese (excluindo portanto materiais ferroelétricos e os ferromagnéticos) podemos expressar as equações construtivas em função da polarização e da magnetização através da forma direta:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \tag{2.6}$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}$$
(2.7)

onde,  $\varepsilon_0$  é a permissividade e  $\mu_0$  a permeabilidade do vácuo,  $\vec{P}$  corresponde à polarização do material e  $\vec{M}$  à magnetização macroscópica. Estes parâmetros podem ser entendidos como a densidade dos elementos de dipolos dentro do material para gerar a contribuição macroscópica total. A contribuição de cada elemento de dipolo elétrico  $\vec{p}$  ou magnético  $\vec{m}$  no interior do material é somada, resultando em uma contribuição média  $\vec{P}$  ou  $\vec{M}$ .

A polarização macroscópica  $\vec{P}$  depende do campo elétrico aplicado ao material. Esta dependência pode ser expressa em termos de uma grandeza tensorial, denominada susceptibilidade elétrica  $\chi$ . Mantendo a susceptibilidade dependente do campo temos

$$\vec{P}(\vec{E}) = \chi(\vec{E})\vec{E} .$$
(2.8)

De modo muito semelhante para a magnetização, temos a sua dependência com a intensidade magnética através da susceptibilidade magnética  $\chi_m$  do material:

$$\vec{M} = \chi_m \left( \vec{H} \right) \vec{H} . \tag{2.9}$$

A susceptibilidade elétrica e magnética, na forma definida anteriormente, representa a dependência da polarização induzida no material pelo campo. Se a intensidade do campo for pequena, os elementos dos tensores podem ser expressos como constantes. Nesse caso em particular podemos escrever as relações construtivas por

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \tag{2.10}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \tag{2.11}$$

onde  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica do meio e  $\mu$  a permeabilidade magnética do meio, ligados à susceptibilidade do meio. A permeabilidade magnética não difere sensivelmente da permeabilidade no vácuo em materiais que não sejam ferromagnéticos.

A partir das equações de Maxwell, das relações construtivas e da dependência da corrente com o campo, podemos descrever uma onda eletromagnética se propagando em um meio condutor ou isolante. Supondo inicialmente um meio isotrópico, a susceptibilidade pode ser apresentada como uma constante no lugar de um tensor. Vamos considerar ainda que o meio apresente uma atenuação

linear  $\gamma$  da intensidade em seu interior. Nestas condições podemos mostrar que as equações de Maxwell reduzem a forma da equação de onda para o campo elétrico  $\vec{E}$  e a indução magnética  $\vec{B}$ , com soluções do tipo

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$
(2.12)

$$\vec{B}(r,t) = \vec{B}_0 e^{i\left(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t\right)}$$
(2.13)

onde o vetor de onda  $\vec{k}$  no material depende do índice de refração. Em um meio isotrópico podemos escrever o módulo do vetor de onda como

$$k = \frac{\omega}{c}n.$$
 (2.14)

Neste caso, *c* é a velocidade da luz no vácuo e  $\omega$  é a freqüência angular da onda. Já o índice de refração é dado pela razão do produto da permissividade com a permeabilidade no meio pelo produto da permissividade com a permeabilidade no vácuo

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon \,\mu}{\varepsilon_0 \mu_0}} \,. \tag{2.15}$$

Geralmente tratamos de materiais não magnéticos, onde a razão  $\mu/\mu_0$  é aproximadamente igual a 1. Como a permissividade do meio pode envolver um termo real e um termo complexo, o índice de refração passa a ser um número imaginário. Neste caso a parte real  $n_0$  expressa a razão entre a velocidade da onda no vácuo e a velocidade da onda no material. A parte imaginária do índice de refração, conhecida como coeficiente de extinção  $k_0$ , irá fornecer a atenuação

do campo elétrico com a propagação no material. Este coeficiente de extinção é proporcional à atenuação linear da intensidade  $\gamma$ ,

$$k_0 = \frac{c}{2\omega}\gamma.$$
 (2.16)

Em uma aproximação onde a parte imaginária da susceptibilidade é muito menor que a parte real, o termo real do índice de refração e o coeficiente de extinção podem ser escritos como:

$$n_0 = \sqrt{1 - \operatorname{Re}[\chi]} \tag{2.17}$$

$$k_0 = \frac{\mathrm{Im}[\chi]}{2n_0}.$$
 (2.18)

Extensões deste tratamento podem ser aplicadas a meios não isotrópicos. Neste caso, devemos levar em consideração o caráter tensorial da susceptibilidade definida na *equação (2.8)*. Uma escolha adequada de coordenadas pode diagonalizar a matriz de modo a facilitar o tratamento.

#### 2.2 – Interação da Luz com a Matéria

Considerando a presença de matéria temos que considerar também uma constante dielétrica  $\varepsilon \neq 1$  e, algumas vezes, também  $\mu \neq 1$ . A constante dielétrica do meio é uma grandeza macroscópica que indica o quanto um campo elétrico é efetivo em polarizar as partículas que constituem o material. Vamos determinar, portanto, como as propriedades da matéria influenciam a constante dielétrica ou, como a presença dos átomos e moléculas altera a propagação das ondas eletromagnéticas. Para facilitar, a discussão nos limitaremos a meios não magnéticos, onde  $\mu = 1$ , ou seja,  $\vec{B} = \vec{H}$ .

A polarização possui um papel fundamental, uma vez que ela produz carga ligada  $(\rho_b = -\nabla \cdot \vec{P})$  e densidade de corrente ligada  $(\vec{j}_b = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t})$ . Supondo uma relação linear, onde  $\vec{P}(\vec{r})$  depende somente do campo  $\vec{E}(\vec{r})$  no mesmo ponto  $\vec{r}$ . Podemos escrever

$$\vec{P}(\vec{r}) = \chi^e \vec{E}(\vec{r}). \tag{2.19}$$

Em uma primeira aproximação, assumiremos isotropia espacial, ou seja,  $\chi^e$  é um escalar, relacionado com a constante dielétrica da seguinte forma:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \chi^e \,, \tag{2.20}$$

considerando  $\chi^e$  um tensor. Obrigatoriamente,  $\varepsilon \ e \chi^e$  dependem do meio e podem ser uma função de  $\vec{r}$ .

Consideremos um gás composto de moléculas apolares. Em uma região livre de campos, essas moléculas não possuem momento de dipolo, desta forma os dipolos serão induzidos pelo campo aplicado. O momento de dipolo induzido sobre a i-ésima molécula em uma aproximação linear será

$$\vec{p}_i = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}_m(\vec{r}_i) \tag{2.21}$$

onde  $\vec{E}_m(\vec{r}_i)$  é o campo elétrico microscópico local, no centro de massa  $\vec{r}_i$  da molécula. Este campo não depende somente de  $\vec{r}_i$  mas também das posições  $\vec{r}_j$  de todas as outras moléculas do sistema. O tensor  $\vec{\alpha}$  é denominado tensor polarizabilidade e tem dimensão de volume.

Se considerarmos uma média do campo microscópico  $\vec{E}_m(\vec{r}_i)$  sobre todas as moléculas em um elemento de volume  $\Delta V$  em  $\vec{r}$ , vamos obter o campo médio local  $\vec{E}_l(\vec{r}_i)$  atuando sobre uma molécula em  $\vec{r}$ . Este campo local é diferenciado do campo macroscópico ordinário  $\vec{E}(\vec{r}_i)$ , que é a média do campo microscópico  $\vec{E}_m$  sobre todas as posições em um pequeno elemento de volume em  $\vec{r}$ , e não simplesmente sobre posições ocupadas por moléculas.

#### 2.3 – Oscilador Harmônico de Lorentz

O modelo de Lorentz, é um modelo simples para uma molécula apolar, temos uma carga -q de massa m unida à outra de carga +q de massa infinita em relação a m, por uma mola de constante elástica *K*. A separação de equilíbrio  $\vec{R}$ das duas cargas é nula se nenhuma força é aplicada. Imagine, por exemplo, que elétrons de valência ou os elétrons mais externos estão unidos aos seus respectivos núcleos atômicos por uma força elástica restauradora, a qual é proporcional ao deslocamento  $\vec{R}$  do elétron a partir da posição de equilíbrio. Neste caso, q seria o módulo da carga do elétron e m sua massa. Portanto, o átomo assemelha-se a um oscilador harmônico.

Com a aplicação de um campo elétrico, a distância entre o elétron e o núcleo se altera e será induzida pela polarização. A equação de movimento para o vetor posição da carga móvel é:

$$m\vec{\vec{R}} = -k\vec{R} - \frac{m}{\tau}\vec{\vec{R}} + \vec{F}$$
(2.22)

sendo  $\vec{F} = q\vec{E}_m$  a força externa, onde  $\vec{E}_m$  é o campo elétrico microscópico na molécula. Incluímos uma força friccional ou de amortecimento  $-\frac{m}{\tau} \dot{\vec{R}}$  em (2.22),

proporcional à velocidade, para descrever perdas irreversíveis devido a colisões com outras moléculas ou ao amortecimento da radiação. A constante  $\tau$  é interpretada como um tempo de amortecimento ou colisões, ou seja, ela é uma medida do tempo médio da duração de uma oscilação.

Considerando a equação (2.22),  $\vec{E}_m \in \vec{R}$  são funções complexas do tempo e das coordenadas espaciais. Supondo uma única freqüência angular  $\omega$  para o campo aplicado escrevemos

$$\vec{E}_m(\vec{r},t) = \operatorname{Re}\left[\vec{E}_m e^{i\omega t}\right]$$
 e  $\vec{R}(r,t) = \operatorname{Re}\left[\vec{R}e^{i\omega t}\right]$  (2.23)

onde  $\vec{E}_m$  e  $\vec{R}$  são, agora, amplitudes complexas independentes do tempo. Substituindo (2.23) em (2.22) e usando  $\vec{R} = i\omega\vec{R}$  e  $\vec{R} = -\omega^2\vec{R}$ , obtemos

$$\vec{R} = \frac{q/m}{\omega_0^2 + \omega^2 + i\omega/\tau} \vec{E}_m$$
(2.24)

onde  $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$  é a freqüência natural de um oscilador harmônico não amortecido. O modelo de dipolo induzido é  $\vec{p} = q\vec{R}$ , e a equação (2.21) da seção anterior fica simplesmente  $\vec{p} = \alpha \vec{E}_m$ , com

$$\alpha = \frac{\frac{q^2}{m}}{\omega_0^2 + \omega^2 + i\omega_{\tau}}.$$
 (2.25)

A polarização é o momento de dipolo médio por unidade de volume, isto é,

$$P(\vec{r}) = Nq \langle \vec{R} \rangle = \frac{Nq^2 / m}{\omega_0^2 + \omega^2 + i\omega_{\tau}} \langle \vec{E}_m \rangle = \frac{Nq^2 / m}{\omega_0^2 + \omega^2 + i\omega_{\tau}} \vec{E}_l(\vec{r}), \qquad (2.26)$$

onde *N* é o número médio de moléculas por unidade de volume e  $\vec{E}_l(\vec{r})$  é, como dito anteriormente, o campo médio  $\langle \vec{E}_m \rangle$  atuando sobre a molécula em  $\vec{r}$ . Assim temos

$$\vec{P}(\vec{r}) = N\alpha \vec{E}_{l}(\vec{r}) \tag{2.27}$$

observando que  $i = \sqrt{-1}$  aparece no denominador das equações (2.26) e (2.25),  $\alpha$  será uma função complexa de  $\omega$  e podemos escrevê-la como  $\alpha = \alpha_{R} - i\alpha_{I}$ , de forma que

$$\alpha = \alpha_{R} - i\alpha_{I} = \frac{\left(\frac{q^{2}}{m}\right)(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})}{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})^{2}(\omega_{\tau})^{2}} - i\frac{\left(\frac{q^{2}}{m}\right)(\omega_{\tau})}{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})^{2}(\omega_{\tau})^{2}}.$$
(2.28)

A existência de uma parte imaginária não nula de  $\alpha$  faz com que a constante dielétrica  $\varepsilon$  tenha uma parte imaginária. Como  $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ , o vetor deslocamento deve ter uma parte que está fora de fase com  $\vec{E}$ . Assim, teremos uma parte imaginária no índice de refração *n*.

# 2.4 – Índice de Refração Complexo

Anteriormente determinamos a polarizabilidade, devemos agora decidir qual expressão utilizar para o campo local  $\vec{E}_{l}(\vec{r})$ . Para um sistema muito diluído (gás rarefeito), as moléculas exercem um efeito pequeno sobre os campos, de modo que  $E_{l}(\vec{r})$  pode ser substituído, pelo campo macroscópico  $\vec{E}(\vec{r})$ .

Comparando (2.19) e (2.26) e considerando  $\vec{E}_{l}(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r})$ , obtemos a seguinte susceptibilidade:

$$\chi^e = N\alpha \,. \tag{2.29}$$

Agora podemos escrever a constante dielétrica como

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \chi^{e} = 1 + \frac{4\pi N \frac{q^{2}}{m}}{\omega_{0}^{2} + \omega^{2} + i\omega/\tau}$$
 (2.30)

Separando a parte real da imaginária via  $\varepsilon = \varepsilon_{R} - i\varepsilon_{I}$ , temos:

$$\varepsilon_{R} - 1 = \frac{\left(4\pi N^{q^{2}}/m\right)\left(\omega_{0}^{2} - \omega^{2}\right)}{\left(\omega_{0}^{2} - \omega^{2}\right)^{2}\left(\omega/\tau\right)^{2}},$$
(2.31)

$$\varepsilon_{I} = \frac{\left(4\pi N \frac{q^{2}}{m}\right)\left(\omega/\tau\right)}{\left(\omega_{0}^{2} - \omega^{2}\right)^{2}\left(\omega/\tau\right)^{2}}.$$
(2.32)

Na seção posterior (2.5) será mostrado que a superposição de baixa densidade, que nos permite fazer  $\vec{E}_l(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r})$ , é válida desde que  $\frac{4\pi}{3} |\chi^e| << 1$ . Usando a aproximação  $(1+\delta)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}\delta$  para  $\delta$  pequenos temos:

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + 4\pi \chi^{e}} \approx 1 + 2\pi \chi^{e} = 1 + \frac{1}{2}(\varepsilon - 1)$$
 (2.33)

$$\tilde{n} = 1 + \frac{\left(2\pi N \frac{q^2}{m}\right) \left(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau\right)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 \left(\omega/\tau\right)^2}.$$
(2.34)

Escrevendo o índice refrativo complexo como  $\tilde{n} = n_R - in_I$ , obtemos as expressões:

$$n_{R} - 1 = \frac{1}{2} (\varepsilon_{R} - 1) = \frac{\omega_{p}^{2} (\omega_{0}^{2} - \omega^{2})/2}{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})^{2} (\omega_{\tau})^{2}}$$
(2.35)

е

$$n_{I} = \frac{1}{2} \varepsilon_{i} = \frac{\omega \omega_{p}^{2}(2\tau)}{\left(\omega_{0}^{2} - \omega^{2}\right)^{2} \left(\omega_{\tau}^{\prime}\right)^{2}}$$
(2.36)

onde a constante  $\omega_p = \left(\frac{4\pi Nq^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$  tem dimensão de freqüência angular e é

denominada freqüência angular de plasma. Podemos dizer que é a freqüência de oscilação que surge se uma parte do gás de partículas livres de carga *q*, massa *m* e densidade *N* é deslocado em relação ao restante do gás.

Quando a freqüência  $\omega$  da luz incidente é igual a uma das freqüências naturais do sistema, ocorre o fenômeno conhecido como ressonância. Nesta situação, as partes reais de  $\alpha$  e  $\chi^{e}$  são nulas e as partes reais de  $\varepsilon$  e  $\tilde{n}$  são unitárias, enquanto as partes imaginárias de todas as quatro grandezas tornam-se muito grandes.

Para freqüências de luz incidente não muito próximas das freqüências de ressonância ( $\omega_0$ ) do meio existe pouca absorção da luz ( $n_I \ll |n_R - 1|$ ), e o índice de refração complexo pode ser considerado puramente real<sup>3</sup>. Nesse caso, podemos escrever simplesmente  $n = n_R = \sqrt{\varepsilon_R}$ , e o índice de refração pode ser determinado de maneira convencional.

## 2.5- Equações de Clausius-Mossotti

Retomemos o modelo de um meio dielétrico como uma coleção de moléculas e considerando, neste momento, a existência de muitas partículas por unidade de volume. Temos que, para um material denso, a polarização  $\vec{P}$  pode ser grande; deste modo, o campo em átomo individual será influenciado pela polarização dos átomos mais próximos.

Dentro de um dielétrico podemos distinguir dois campos. O campo macroscópico  $\vec{E}(\vec{r})$ , que é igual ao campo interno de um dielétrico contínuo e que possui uma polarização macroscópica  $\vec{P}$ , e o campo local  $\vec{E}_{l}(\vec{r})$  (figura 2.1), que é o campo atuando sobre uma molécula em  $\vec{r}$ . Neste caso, o campo da molécula que está no ponto em questão deve ser excluído. O campo local é responsável pela polarização da molécula e não o campo  $\vec{E}(\vec{r})$ , porque este campo inclui o efeito da polarização. Em muitos casos, podemos escrever com boa aproximação

$$\vec{E}_{l} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}$$
 (2.37)

onde o termo  $\frac{4\pi}{3}\vec{P}$  é o campo local de Lorentz.



Figura 2.1 – (a) Dielétrico em um campo elétrico, onde  $E_0$  é o campo elétrico, E é o campo que atua sobre o dielétrico e P a polarização das moléculas. (b) Linhas de campo elétrico atuando sobre uma esfera dielétrica.

Podemos obter a relação entre a constante dielétrica  $\varepsilon$  e a quantidade macroscópica denominada polarizabilidade,  $\alpha$ , substituindo (2.36) em (2.37).

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{l} = N\alpha\vec{E} + \frac{4\pi}{3}N\alpha\vec{P}$$
(2.38)

Neste caso, a susceptibilidade será

$$\chi^{e} = \frac{P}{E} = \frac{N\alpha}{1 - 4\pi N\alpha/3}.$$
(2.39)

Para a constante elétrica temos

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \chi^e = 1 + \frac{4\pi N\alpha}{1 - 4\pi N\alpha/3}.$$
(2.40)
O resultado anterior obtido para o caso de baixa densidade de partículas (gás perfeito), equações (2.35) (2.36), é válido quando o segundo termo no denominador das equações (2.39) e (2.40) pode ser desprezado, isto é, quando  $\frac{4\pi N\alpha}{3} << 1$ . A equação (2.40) pode ser escrita na forma:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha.$$
(2.41)

Esta relação é conhecida como equação de Clausius-Massotti. Ela pode ser aplicada quando não houver contribuição de momentos de dipolo permanentes à polarização, isto é, quando as moléculas forem apolares ou quando a freqüência do campo aplicado for muito elevada. Se na equação (2.41)  $\varepsilon$  é substituído por  $n^2$ , obtemos a conhecida equação de Lorentz-Lorenz.

Em meios densos, onde o campo local de Lorentz é válido, a substituição da equação (2.39) em (2.40) nos fornece

$$\varepsilon = 1 + \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_0^2 - \omega_p^2/3\right) - \omega + i\omega/\tau}$$
(2.42)

onde  $\omega_p = \left(\frac{4\pi Nq^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$  representa a freqüência de plasma. A nova freqüência de

ressonância do sistema fica

$$\overline{\omega}^2 = \omega_0^2 - \omega_p^2 / 3$$
 e não  $\omega^2 = \omega_0^2$ . (2.43)

De modo análogo ao feito anteriormente, é possível obter  $\tilde{n} = n_R - in_I$  usando a parte real e imaginária de (2.42) via  $\varepsilon = \varepsilon_R - i\varepsilon_I$ . Entretanto, deixam de ser válidas as relações (2.39) e (2.40), as quais devem ser substituídas por

$$n_R^2 + n_I^2 = \varepsilon_R$$
 e  $2n_R n_I = \varepsilon_I$ . (2.44)

As expressões para  $n_R$  e  $n_I$  são complicadas e tem pouca utilidade prática.

## 2.6- Equação de Vuks e Parâmetro de Ordem

Ao se introduzir um dielétrico em campo elétrico, ocorre a polarização de suas partículas (átomos e/ou moléculas), e o valor da constante elétrica do meio, determina a extensão dessa polarização. Considerando líquidos ou gases comuns, a constante dielétrica é relacionada com a polarizabilidade molecular média como podemos observar na equação de Claussius-Mossotti (freqüências baixas) e pela equação de Lorentz-Lorenz (freqüências ópticas).

Se considerarmos meios anisotrópicos, ou mais especificamente, meios anisotrópicos uniaxiais, as constantes dielétricas serão também anisotrópicas e, portanto, nenhuma extensão direta das equações de Claussius-Mossotti ou Lorentz-Lorenz pode ser aplicada. A relação entre a constante dielétrica e a polarizabilidade molecular de meios anisotrópicos pode ser descrita pelas equações de Maier-Meier (baixas freqüências) e pela equação de Vuks (freqüências ópticas). Lembrando que a equação de Vuks é uma modificação da equação de Lorentz-Lorenz para meios anisotrópicos<sup>4</sup>, o desenvolvimento que conduz a equação de Vuks<sup>5</sup> pode ser observado a seguir.

Partindo da equação (2.41) e substituindo  $\varepsilon$  por  $n^2$ , obtemos a conhecida equação de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \qquad (2.45)$$

que é utilizada para a determinação da polarizabilidade média de moléculas anisotrópicas. Considerando cristais anisotrópicos podemos fazer as seguintes

substituições:  $n^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/3$  e  $\alpha = (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)/3$ , onde x, y e z referem-se aos eixos principais do dielétrico. De acordo com isto, podemos escrever para cristais anisotrópicos a seguinte expressão:

$$\frac{n_x^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_y^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_z^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z).$$
(2.46)

As equações (2.45) e (2.46) são válidas durante uma transição de estado líquido para cristalino. Vamos, agora, obter uma relação direta entre as componentes individuais dos tensores  $n_i^2$  e  $\alpha_i$ , de modo que possamos determinar a polarizabilidade  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  e  $\alpha_z$  das moléculas, a partir da dupla refração do cristal.

Partindo das expressões (2.19) e (2.20) conhecidas para o vetor polarização para meios isotrópicos e considerando  $n^2 = \varepsilon$  obtemos a expressão:

$$\vec{P} = \left(\frac{n^2 - 1}{4\pi}\right)\vec{E} . \tag{2.47}$$

Substituindo a equação (2.47) na equação de campo local (2.37) temos

$$\vec{E}_{l} = \left(\frac{n^{2}+2}{3}\right)\vec{E}$$
. (2.48)

Substituindo agora (2.48) na expressão da polarização (2.27)

$$\vec{P} = \alpha N \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \vec{E} \,. \tag{2.49}$$

Para materiais anisotrópicos, a relação entre os vetores  $\vec{P} \in \vec{E}$  tem uma forma diferente:  $\alpha \in \varepsilon$  passam a ser tensores de segunda ordem. Supondo que o campo local descrito pela equação (2.48), seja o mesmo em qualquer ponto do cristal obtemos em relação aos eixos principais dos tensores, as equações

$$\vec{P}_i = \sum_j \left( \frac{n_{ij}^2 - \delta_{ij}}{4\pi} \right) \vec{E}_j, \qquad (2.50)$$

$$\vec{P}_i = N\left(\frac{n^2+2}{3}\right) \sum_j \alpha_{ij} \vec{E}_j, \qquad i, j = x, y, z$$
 (2.51)

onde,  $\alpha_{ij}$  representa a polarizabilidade de uma célula unitária e N o número de células por volume. Da igualdade entre as equações (2.50) e (2.51) obtemos a expressão para as direções principais da polarização de um cristal:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\left\langle n^2 \right\rangle + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i, \qquad i = x, y, z \qquad (2.52)$$

 $\alpha_i$  representa a polarizabilidade de uma molécula e  $\langle n^2 \rangle = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/3$ . A equação (2.52), proposta por Vuks, relaciona uma propriedade macroscópica ( $\alpha_i$ ) com um observável microscópico ( $n_i$ ). Podemos relacionar a polarizabilidade  $\alpha_i$  com a refratividade molar  $R_i$  pela relação

$$R_i = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_i \tag{2.53}$$

sendo que  $N_A$  é o número de avogrado. Utilizando a equação (2.53) podemos escrever a equação de Vuks em função da refratividade molar bem como em função da densidade sabendo que  $v = N_A / N = M / \rho$ ,

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{R_i}{v}$$
(2.54.a)

$$\frac{n_i^2 - 1}{\left\langle n^2 \right\rangle + 2} = \frac{R_i \rho}{M}$$
(2.54.b)

onde v é o volume molar,  $\rho$  é a densidade e M é o peso molar (kg mol<sup>-1</sup>).

A polarizabilidade de um meio uniaxial com as componentes paralela e perpendicular estão respectivamente relacionadas com o parâmetro de ordem Q pelas seguintes equações<sup>6</sup>:

$$\alpha_{e} = \langle \alpha \rangle + \frac{2}{3} Q \Delta \alpha \tag{2.55}$$

$$\alpha_o = \langle \alpha \rangle - \frac{1}{3} Q \Delta \alpha \tag{2.56}$$

onde  $\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}), \quad \Delta \alpha = \alpha_{//} - \alpha_{\perp} = \alpha_e - \alpha_o, \quad \alpha_{//} \quad (\alpha_e) \quad é \text{ a polarizabilidade}$ molecular com a configuração paralela ao eixo principal (extraordinária) e  $\alpha_{\perp} \quad (\alpha_o)$ é a polarizabilidade molecular perpendicular ao eixo óptico principal (ordinária).

Da combinação apropriada das equações (2.55) e (2.56) com a equação de Vuks obtemos o seguinte par de equações:

$$\frac{4}{3}\pi N\langle\alpha\rangle = \frac{\left(\overline{n}^2 - 1\right)}{\left(\overline{n}^2 + 2\right)}$$
(2.57)

е

$$\frac{4}{3}\pi NQ\Delta\alpha = \frac{\left(n_e^2 - n_o^2\right)}{\left(\overline{n}^2 + 2\right)}.$$
(2.58)

Fazendo a razão entre as equações (2.58) e (2.57) obtemos uma relação para  $\Delta \alpha / \langle \alpha \rangle$  que utilizaremos na estimativa do parâmetro de ordem no ponto máximo

da birrefringência óptica em uma fase nemática calamítica entre duas fases isotrópicas.

$$Q\frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle} = \frac{\left(n_e^2 - n_o^2\right)}{\left(\overline{n}^2 - 1\right)}$$
(2.59)

# 2.7 - Óptica não-linear

Os efeitos ópticos não-lineares geralmente têm duas origens. Um deles é um efeito muito rápido (da ordem de ns) que é resultado da polarização atômica ou molecular (figura 2.2), também conhecido como efeito eletro-óptico. Outro efeito é o de origem térmica, mais lento (da ordem de ms) em comparação ao efeito eletro-óptico e é originado da absorção da luz de alta potência pela amostra, também conhecido como efeito térmico. Tais efeitos serão discutidos em seguida.

# 2.7.1 - Efeito eletro-óptico:

Quando a luz se propaga através de um material transparente, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força nos elétrons do meio. Como os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, a maior resposta a estímulos vem dos elétrons de valência. Com fontes de luz ordinárias o campo de radiação é muito menor que o campo inter-atômico e assim a radiação age como uma pequena perturbação. As cargas do meio se comportam como osciladores harmônicos e a polarização induzida  $\vec{P}$  (figura 2.2) tem um comportamento linear com função da amplitude do campo elétrico  $\vec{E}$ , portanto, a resposta do meio para tais campos é linear.



Figura 2.2 – (a) Átomo não polarizado, (b) átomo polarizado sob aplicação de um campo elétrico.

Quando a intensidade da luz é alta, de tal forma que o campo da radiação seja compatível com os campos inter-atômicos, as cargas se comportam como osciladores não-harmônicos e a polarização induzida tem um comportamento não-linear em função da amplitude do campo. Assim temos que a resposta do meio para tais campos é não-linear<sup>7</sup>. Os campos necessários para tais efeitos serem observados são obtidos com os lasers.

Em altas intensidades a polarização induzida tem um comportamento não-linear com a amplitude do campo elétrico, assim podemos dizer que a susceptibilidade elétrica é uma função do campo elétrico:

$$\vec{P} = \chi(E)\vec{E} . \tag{2.60}$$

Usualmente descrevemos de modo aproximado por uma expansão em séries de potências do campo elétrico<sup>8</sup>:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \dots \chi^{(n)}E^n$$
(2.61)

onde  $\chi^{(1)}$  é o tensor susceptibilidade linear e  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots \chi^{(n)}$  são os tensores que definem o grau de não-linearidade da resposta do meio ao campo aplicado e são caracterizados pelas propriedades de simetria do meio. Este tipo de expansão tem validade para meios onde a resposta não-linear é pequena.

A luz é uma onda eletromagnética formada por um campo elétrico  $\vec{E}$  e um campo magnético  $\vec{H}$ , ambos variando no tempo. Os campos estão relacionados entre si através das equações de Maxwell da teoria eletromagnética, que nos diz que uma onda óptica pode ser caracterizada definindo-se apenas seu campo elétrico.

A equação de onda, que descreve a propagação do vetor de onda de um campo elétrico em um meio dielétrico sem magnetização macroscópica (meio sem dipolos magnéticos macroscópicos), eletricamente neutro (não existem cargas livres ou densidade de corrente), é escrita no sistema internacional de unidades (SI) como:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r},t) + \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r},t)}{dt^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r},t)}{\partial t^2}$$
(2.62)

onde  $\vec{E}(r,t)$  é o campo elétrico,  $\vec{P}(r,t)$  é a polarização induzida,  $c = 3.0 \times 10^8 m/s$  é a velocidade da luz no vácuo.

Para termos uma descrição mais completa, é necessário conhecer a relação entre a polarização induzida  $\vec{P}(\vec{r},t)$  e o campo elétrico  $\vec{E}(\vec{r},t)$ . Quando um campo elétrico é aplicado a um meio dielétrico, uma separação de cargas superficiais é induzida, resultando em uma coleção de momentos de dipolos induzidos  $\mu(r,t)$ , os quais dependendo do campo aplicado podem oscilar muito rapidamente. A polarização elétrica induzida é definida como a média de momento de dipolo por volume:

$$\vec{P}(\vec{r},t) = \vec{N} \langle \vec{\mu}(\vec{r},t) \rangle \tag{2.63}$$

sendo, *N* o número de dipolos microscópicos por unidade de volume, e  $\langle \vec{\mu}(\vec{r},t) \rangle$  a média sobre todos os dipolos no meio. Esta expressão pode ser expressa como a soma de um termo linear  $\vec{P}_L(\vec{r},t)$ e um termo não-linear  $\vec{P}_{NL}(\vec{r},t)$ :

$$\vec{P}(\vec{r},t) = \vec{P}_{L}(\vec{r},t) + \vec{P}_{NL}(\vec{r},t)$$
(2.64)

onde o subscrito L significa linear e o NL não-linear.

A relação entre  $\vec{P}(\vec{r},t)$  e  $\vec{E}(\vec{r},t)$  pode ser aproximada como uma relação linear de baixas intensidades de fonte de luz. A resposta espacial local<sup>9</sup> da polarização elétrica para baixas intensidades de fonte de luz e na região do comprimento de onda entre  $0.4 \mu m$  e  $1.7 \mu m$  é descrita por:

$$\vec{P}_{L}(\vec{r},t) = \varepsilon_{0} \vec{\chi}^{(1)} \vec{E}(\vec{r},t)$$
(2.65)

onde  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} C^2 / Nm^2$  é a permissividade elétrica do espaço livre, e  $\vec{\chi}^{(1)}$  é o tensor susceptibilidade elétrica linear (ou resposta dielétrica linear). Em geral, a relação entre  $\vec{P}(\vec{r},t)$  e  $\vec{E}(\vec{r},t)$  é uma entidade tensorial e pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\vec{P}_{L,i} = \varepsilon_0 \sum_j \vec{\chi}_{ij}^{(1)} \vec{E}_j$$
(2.66)

sendo que o subscrito *i* é a i-ésima coordenada cartesiana (*i* = *x*, *y*, *z*), e a soma é realizada sobre j(j = X, Y, Z), portanto, o tensor  $\ddot{\chi}^{(1)}$  tem nove componentes. Em um meio isotrópico há somente uma componente independente não nula, e a

susceptibilidade elétrica ou a resposta dielétrica é escrita como uma grandeza escalar  $\chi^{(1)}$ . A polarização linear é responsável por fenômenos ópticos tais como a refração e a absorção da luz.

Quando a intensidade de luz é razoavelmente alta, torna-se necessário levar-se em conta a polarização não-linear. A polarização não-linear pode ser expandida em séries de potências do campo aplicado<sup>8, 10</sup>.

$$\vec{P}_{NL,i}(\vec{r},t) = \varepsilon_0 \left[ \vec{\chi}_{ijk}^{(2)} \vec{E}_j(\vec{r},t) \vec{E}_k(\vec{r},t) + \vec{\chi}_{ijkl}^{(3)} \vec{E}_j(\vec{r},t) \vec{E}_k(\vec{r},t) \vec{E}_l(\vec{r},t) + . \right]$$
(2.67)

O primeiro termo da equação (2.67) é responsável pelos efeitos ópticos nãolineares de segunda ordem, tais como a geração de segundos harmônicos, a geração de soma de freqüências, a geração de diferença de freqüência e efeito eletro-óptico linear ou efeito Pockels<sup>10</sup>. O  $\vec{\chi}^{(2)}$  está presente nos materiais não centro-simétricos. O segundo termo é responsável pelos efeitos ópticos nãolineares de terceira ordem que incluem a geração do terceiro harmônico, a mistura de freqüências, o espalhamento de Raman e Brillouin, a auto-modulação de fase, a modulação de fase cruzada e o efeito eletro-óptico quadrático ou efeito Kerr. O termo  $\vec{\chi}^{(3)}$  existe em meios com ou sem simetria de inversão<sup>10</sup>.

Processos não-lineares de ordem mais alta são menos eficientes, exceção feita aos casos em que uma ressonância do material é explorada, quando efeitos de alta ordem podem se tornar evidentes. O campo elétrico  $\vec{E}(\vec{r},t)$  na equação (2.67) é o campo total aplicado, que pode ser uma superposição de campos de diferentes freqüências. O  $\vec{\chi}^{(s)}$  é a resposta dielétrica ou susceptibilidade elétrica de s-ésima ordem, e é um tensor de ordem s + 1 (s é um número inteiro positivo). Substituindo a equação (2.64) e (2.65) na equação (2.62), a equação de onda pode ser escrita como:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r},t) + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 c} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r},t)}{dt^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}(\vec{r},t)}{\partial t^2}$$
(2.68)

onde  $\varepsilon$  é um tensor dielétrico linear:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 \left( \delta_{ij} + \chi_{ij}^1 \right) \tag{2.69}$$

е

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1(i=j) \\ 0(i\neq j) \end{cases}$$
(2.70)

Para a maioria das situações em óptica não-linear, o campo elétrico total pode ser considerado como uma superposição de ondas quase-monocromáticas. Este campo total pode ser expresso como:

$$\vec{E}(r,t) = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \vec{E}'_{\mu}(\vec{r},t) e^{i(\vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r} - \omega_{\mu}t)} + \vec{c}$$
(2.71)

onde  $k_{\mu}$  é o vetor de propagação,  $\omega_{\mu}$  é a freqüência angular, e  $\vec{E}'_{\mu}(r,t)$ representa o vetor amplitude de cada campo elétrico presente na soma. O vetor amplitude do campo elétrico geralmente é complexo, pode ter dependência espaço-temporal e varia lentamente quando comparado com a variação no espaço e tempo da onda oscilante. A soma é sobre  $\mu$  sendo o número inteiro de ondas de freqüência  $\omega_{\mu}$  de vetores de onda  $k_{\mu}$ . Quando a polarização não-linear representa uma pequena perturbação da polarização total, é possível escrever:

$$\vec{E}(r,t) = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \vec{P}'_{NL,\mu}(\vec{r},t) e^{i\omega_{\mu}t} + \vec{c}$$
(2.72)

onde  $\vec{P}'_{NL,\mu}$  é a amplitude complexa de cada vetor de polarização, que varia de forma lenta no tempo comparada à parte que oscila rapidamente.

Considerando a aproximação de variação lenta do pacote da amplitude do campo elétrico (*Slowly-Varying Envelope Approximation*), a equação (2.68) pode ser expressa como<sup>10</sup>:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r},t) + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 c} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r},t)}{dt^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}(\vec{r},t)}{\partial t^2}.$$
(2.73)

Pela linearidade da equação de onda, cada componente da freqüência (componente de Fourier) do campo total também satisfaz a equação (2.73), com a componente correspondente da freqüência da polarização não-linear no lado direito da equação (2.73).

A equação de onda pode também ser representada no espaço das freqüências como:

$$\nabla^{2}\vec{E}(\vec{r},\omega) + \frac{n_{\omega}^{2}\omega^{2}}{\varepsilon_{0}c^{2}}\vec{E}(\vec{r},\omega) = -\frac{\omega^{2}}{\varepsilon_{0}c^{2}}\vec{P}_{NL}(\vec{r},\omega)$$
(2.74)

onde  $\vec{E}'(r, \sigma)$  é a transformada de Fourier de  $\vec{E}(r, t)$ . É conveniente expressar a polarização não-linear em função da freqüência para poder fazer uso das relações de simetria do tensor susceptibilidade e simplificar termos<sup>8 10</sup>.

Quando o campo total é expandido em termos de suas componentes de Fourier, a polarização não-linear consistirá de vários termos oscilando em várias combinações de freqüências. Por exemplo, se o campo total consiste de duas ondas oscilando nas freqüências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , a polarização não-linear de segunda ordem terá componentes que oscilam nas freqüências  $2\omega_1$ ,  $2\omega_2$ ,  $\omega_1 + \omega_2$ ,  $\omega_1 - \omega_2$ , e termos de freqüência zero.

É comum expressar as componentes de Fourier da polarização não-linear em termos do fator de degenerescência *D*, o qual é igual ao número de perturbações diferentes das freqüências dos campos aplicados<sup>8, 10</sup>. Por exemplo, considerando-se uma polarização não-linear de segunda ordem oscilando em  $\omega_3$  devido à presença de campos oscilando nas freqüências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , com  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . A i-ésima componente cartesiana da amplitude da polarização complexa pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\vec{P}_{i}^{(2)}(\omega_{3}) = \frac{1}{2} \varepsilon_{0} D^{(2)} \sum_{jk} \vec{\chi}_{ijk}^{(2)}(-\omega_{3};\omega_{1},\omega_{2}) \vec{E}_{j}(\omega_{1}) \vec{E}_{k}(\omega_{2})$$
(2.75)

onde  $D^{(2)} = 2$  para campos distinguíveis e  $D^{(2)} = 1$  para campos não distinguíveis, e  $\vec{\chi}_{ijk}^{(2)}(-\omega_3;\omega_1,\omega_2)$  é a susceptibilidade de segunda ordem (ou a transformada de Fourier complexa de segunda ordem da resposta elétrica).

A equação (2.75) permite que as freqüências  $\omega_1 e \omega_2$  sejam iguais, em magnitude e opostas em sinal. O fator de degenerescência determina se os campos são ou não fisicamente distinguíveis, por exemplo, dois campos com mesma freqüência serão fisicamente distinguíveis caso se propaguem em direções diferentes. Também a parte negativa da freqüência do campo real é considerada distinguível da parte positiva da freqüência, ou seja, os campos tem diferentes freqüências. Para freqüências negativas, é importante notar que  $\vec{E}_{-\omega} = \vec{E}_{\omega}^*$ , porque o campo que varia rapidamente é a quantidade matemática real. Assim, se  $\omega_1 = \omega$  e  $\omega_2 = -\omega$ , a polarização de segunda ordem da equação (2.75) fica:

$$\vec{P}_{i}^{(2)}(0) = \varepsilon \sum_{jk} \vec{\chi}_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega) \vec{E}_{j}(\omega) \vec{E}_{k}^{*}(\omega).$$
(2.76)

Esta polarização dá origem ao fenômeno conhecido como retificação óptica, onde uma intensa onda óptica cria uma polarização em um meio não-linear. Esta notação é facilmente levada para ordens mais elevadas, por exemplo, quando três freqüências  $\omega_1, \omega_2$  e  $\omega_3$  estão presentes, a polarização de terceira ordem em  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$  é:

$$\vec{P}_{i}^{(2)}(\omega_{4}) = \frac{1}{2} \varepsilon_{0} D^{(3)} \sum_{jk} \vec{\chi}_{ijk}^{(2)}(-\omega_{4};\omega_{1},\omega_{2},\omega_{3}) \vec{E}_{j}(\omega_{1}) \vec{E}_{k}(\omega_{2}) \vec{E}_{l}(\omega_{3})$$
(2.77)

onde o fator de degenerescência *D* neste caso é:  $D^{(3)} = 1$  quando todos os campos são não-distinguíveis,  $D^{(3)} = 3$  quando dois campos são não-distinguíveis e  $D^{(3)} = 6$  quando todos os campos são distinguíveis.

As relações de simetria do tensor susceptibilidade facilitam a simplificação de termos. A primeira simetria a considerar nas equações (2.75) e (2.77) é devida a invariância da susceptibilidade não-linear quando a ordem do produto das amplitudes do campo é trocada. Assim, a troca na ordem do produto  $\vec{E}_{j}(\omega_{1})\vec{E}_{k}(\omega_{2})$  para  $\vec{E}_{k}(\omega_{2})\vec{E}_{j}(\omega_{1})$  não afeta nem o valor nem o sinal da i-ésima componente da polarização não-linear. A susceptibilidade não-linear reflete esta simetria. Nesta troca, ambas as freqüências e ambos os subscritos das coordenadas cartesianas são trocados simultaneamente. Assim, esta propriedade da susceptibilidade não-linear é conhecida como simetria de permutação intrínseca, pela qual a polarização não-linear pode ser escrita compactamente em termos do fator de degenerescência, que pode ser expressa no caso da susceptibilidade não-linear de terceira ordem como:

$$\vec{\chi}_{iiki}^{(3)}(-\omega_4;\omega_1,\omega_2,\omega_3) = \vec{\chi}_{ikil}^{(3)}(-\omega_4;\omega_2,\omega_1,\omega_3) = \vec{\chi}_{iiki}^{(3)}(-\omega_4;\omega_3,\omega_2,\omega_1) = \dots \quad (2.78)$$

ou seja, se qualquer dos subscritos (jkl) é permutado, a susceptibilidade não mudará sempre que o correspondente conjunto de subscritos (1,2,3) também for

permutado. Isso é valido mesmo que a freqüência seja negativa. Porém, não é válida para o par de subscritos (n,4). A mesma relação é válida para a segunda ordem da susceptibilidade não-linear e pode ser generalizada para qualquer ordem.

A simetria de Kleinman é a simetria considerada quando a dispersão das susceptibilidades é desprezível sobre a faixa de freqüências de interesse. Assim, além de estar longe da ressonância do material, esta simetria requer a não existência de ressonância entre as freqüências consideradas. As freqüências são indistinguíveis portanto, a susceptibilidade não-linear é independente da freqüência. Os índices podem ser perturbados sem perturbar as freqüências e a susceptibilidade não varia a ordem das coordenadas cartesianas. Em particular, o tensor para geração de segundos harmônicos é independente da freqüência e seus elementos satisfazem as seguintes relações:

$$\ddot{\chi}_{ijk}^{(2)} = \ddot{\chi}_{ikj}^{(2)} = \ddot{\chi}_{jik}^{(2)} = \ddot{\chi}_{jki}^{(2)} = \ddot{\chi}_{kji}^{(2)}.$$
(2.79)

A susceptibilidade não-linear reflete, também, a simetria estrutural do material. Isso é importante porque reduz, em muitos casos, o número de componentes independentes e diferentes de zero do tensor que são necessários para descrever o sistema. Uma conseqüência disso é que, para todos os materiais que têm um centro de simetria de inversão, todos os elementos de todos os tensores susceptibilidade de ordem par são identicamente iguais à zero. Por esta razão, os processos não-lineares de ordem par nestes materiais não são possíveis.

Existe outra notação usada na segunda ordem da óptica não-linear quando a simetria de Kleinman é valida<sup>9</sup>. Frequentemente, a susceptibilidade elétrica é representada pelo tensor  $\vec{d}$ :

$$\vec{d}_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \,. \tag{2.80}$$

A simetria de perturbação intrínseca<sup>8</sup> é usada para contrair os dois últimos subscritos e escrever  $d_{il}$  no lugar de  $d_{ijk}$ , onde a relação entre *l* e jk está descrita na Tabela 2.1:

L	1	2	3	4	5	6
Jk	Xx	Yy	ZZ	zy = yz	ZX = XZ	xy = yx

Tabela 2.1 – A simetria da perturbação intrínseca é usada para contrair os dois últimos subscritos e escrever  $\vec{d}_{il}$  no lugar de  $\vec{d}_{ijk}$ .

Esta notação possibilita a expressão do *d* como uma matriz de 3 x 6 ao invés de uma matriz 3 x 3 x 3.

Como mencionamos anteriormente, na ausência de luz de alta intensidade, o termo não-linear da polarização é igual à zero,  $P_{NL}(r,\omega) = 0$  (regime linear), e a equação (2.7.14) se transforma em uma equação diferencial homogênea. Se o meio é isotrópico, as soluções mais simples que se podem considerar são ondas planas de campo elétrico. Neste meio, a susceptibilidade elétrica é uma quantidade escalar que, em geral, é uma função complexa da freqüência:

$$\chi_{\omega}^{(1)} = \chi_{\omega R}^{(1)} = \chi_{\omega I}^{(1)}$$
(2.81)

onde  $\chi_{\omega}^{(1)}$  é a transformada de Fourier de  $\chi_{t}^{(1)}$ ,  $\chi_{\omega R}^{(1)}$  é a parte real da susceptibilidade elétrica e  $\chi_{\omega t}^{(1)}$  é a parte imaginária. A parte real está relacionada com o índice de refração através da seguinte equação:

$$n_{\omega}^2 = \chi_{\omega R}^I + 1 \tag{2.82}$$

e a parte imaginária está relacionada com o coeficiente de absorção,  $\alpha_{\omega}$ , através da expressão:

$$\alpha_{\omega} = \frac{\omega \chi_{\omega l}^{l}}{n_{\omega} c} \,. \tag{2.83}$$

A permissividade dielétrica  $\varepsilon_{\omega}$ é também complexa e possui a seguinte forma:

$$\varepsilon_{\omega} = \varepsilon_0 \left( n_{\omega} + i \frac{\alpha_{\omega}}{4\pi} \right)^2.$$
(2.84)

A solução de onda plana para a equação de onda homogênea em termos do tempo tem a seguinte forma:

$$E(z,t) = E_0 e^{-\frac{\alpha z}{2}} e^{i(\hat{k} \cdot \bar{z} - \omega t)} + c$$
(2.85)

onde  $E_0$  é a amplitude da onda em z = 0, e  $\vec{k}$  é o vetor de onda que obedece a seguinte relação de dispersão:

$$k(\omega) = \frac{n_{\omega}\omega}{c} \,. \tag{2.86}$$

Em um meio isotrópico, o campo elétrico é perpendicular ao vetor de onda, e a velocidade de fase da onda é independente da direção de propagação. A velocidade de fase com que a onde se propaga é:

$$v_f = \frac{c}{n_\omega} \,. \tag{2.87}$$

Como os detectores não conseguem responder à variação rápida da freqüência óptica, a grandeza medida experimentalmente é a média no tempo do fluxo do campo, sendo a média sobre vários ciclos ópticos. A quantidade de interesse é a intensidade óptica, que está relacionada com a amplitude do campo por:

$$I(z,t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 n_{\omega} c |E(z,t)|^2.$$
 (2.88)

Em um feixe de laser de seção transversal finita, a potência óptica está relacionada com a intensidade pela equação:

$$P_{ot} = \int_{A} I dA \tag{2.89}$$

onde a integral é sobre a área do feixe. Para um feixe Gaussiano  $TEM_{00}$ , a relação no raio menor do feixe é:

$$P_{ot} = \left(\frac{\pi\omega_0^2}{2}\right) I_0 \tag{2.90}$$

onde  $I_0$  é a amplitude máxima do feixe Gaussiano e  $\omega_0$  é o raio mínimo do feixe.

Em um meio anisotrópico, geralmente, o vetor campo elétrico não é perpendicular ao vetor de onda (direção de propagação); mas o vetor deslocamento,  $\vec{D}$ , definido como:

$$\vec{D}(\vec{r},t) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r},t) + \vec{P}(\vec{r},t),$$
 (2.91)

é ortogonal ao vetor de propagação  $\vec{k}$  .

Pode-se mostrar que a constante dielétrica linear é um tensor simétrico,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^{11}$ . Pelas leis da álgebra linear, pode ser encontrado um sistema coordenado ortogonal no qual este tensor seja diagonal,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \delta_{ij}$ . Os eixos deste sistema são chamados de eixos principais, e os correspondentes elementos da diagonal do tensor dielétrico são chamados de constantes dielétricas principais do meio e são designadas como:  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  e  $\varepsilon_{zz}$ . Simultaneamente, os índices de refração principais são:

$$n_{ii} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{ii}}{\varepsilon_0}} \,. \tag{2.92}$$

A velocidade de fase para uma onda polarizada ao longo do i-ésimo eixo principal é:

$$v_{fi} = \frac{c}{n_{ii}} \tag{2.93}$$

se os elementos do tensor dielétrico são complexos, os índices de refração principais estão relacionados à parte real da equação (2.84). A parte imaginária está relacionada com os coeficientes de absorção  $\alpha_{ii}$ , análogos à quantidade escalar da equação (2.85). Em geral  $n_x \neq n_y \neq n_z$ , este tipo de meio é chamado de biaxial. Quando dois dos índices principais são iguais, por exemplo,  $n_x = n_y \neq n_z$ , o meio é chamado uniaxial, nesse caso há um só eixo de simetria, o qual é chamado eixo óptico (eixo z). Quando a luz se propaga nesse eixo, sua velocidade de fase é independente da polarização. Os meios uniaxiais são chamados de birrefringentes, exibindo dupla refração<sup>11</sup>. Designando  $n_x = n_y = n_o$  como índice de refração ordinário, e  $n_z = n_e$  como índice de refração extraordinário, a birrefringência do meio é  $\Delta n = n_e - n_o$ . Os cristais transparentes úteis na óptica não-linear tem birrefringência pequena,  $|\Delta n| <<1$ . Nesses tipos de

materiais, os campos elétrico,  $\vec{E}(\vec{r},t)$ , e o deslocamento,  $\vec{D}(\vec{r},t)$ , são aproximadamente paralelos e podem ser tratados desta forma para a maioria das situações práticas.

# 2.7.1.a- Efeito Kerr

Considerando os processos não-lineares, podemos dizer que os mais intensos são aqueles relacionados à susceptibilidade de segunda ordem  $\chi^{(2)}$ . Estes processos são responsáveis, por exemplo, pela geração de segundo harmônico, que consiste no desdobramento de freqüência de uma luz laser após passar por um material não-linear. Esse tipo de não-linearidade ocorre apenas em materiais que não apresentam simetria de inversão, ou seja, uma classe muito específica de materiais. Para materiais com simetria de inversão ( $\chi^{(2)} = 0$ ), a não-linearidade mais importante passa a ser a de terceira ordem, responsável pela mudança do índice de refração do meio com a intensidade de luz incidente. Para materiais que  $\chi^{(2)} = 0$ , a polarização do meio pode ser escrita como:

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(3)} E^3 = \chi^{(1)} \cdot E + P_{NL} \cdot$$
(2.94)

A componente de polarização não-linear em (3) corresponde a um pequeno incremento na susceptibilidade  $\Delta \chi$  que pode ser escrita por:

$$\varepsilon_0 \Delta \chi = \frac{P_{NL}}{E(\omega)} = \chi^{(3)} \left| E(\omega) \right|^2 = 2 \frac{\chi^{(3)}}{n \varepsilon_0 c} I, \qquad (2.95)$$

onde  $I = \frac{|E(\omega)|^2}{2} n\varepsilon_0 c$  é a intensidade da onda inicial. Como  $n^2 = 1 + \chi$ , isto equivale a um incremento no índice de refração  $\Delta n = \frac{\partial n}{\partial \chi} \Delta \chi \frac{\Delta \chi}{2n}$  tal que:

$$\Delta n = \frac{\chi^{(3)}}{n^2 \varepsilon_0 c} I = n_2 I . \qquad (2.96)$$

A grandeza  $n_2$  é denominada de índice de refração não-linear. Assim a mudança no índice de refração é proporcional à intensidade óptica. O índice de refração total é, portanto, uma função linear da intensidade de acordo com a equação:

$$n(I) = n + n_2 I$$
 (2.97)

onde

$$n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{n^2 \varepsilon_0 c} \,. \tag{2.98}$$

O efeito Kerr é um efeito auto-induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda. Ele é sensível ao comprimento de onda e depende da polarização<sup>12</sup>.

2.7.1.b - Auto modulação de fase

Como resultado do efeito Kerr óptico, uma onda viajando em um meio não-linear de terceira ordem sofre uma auto modulação de fase. A diferença de fase adquirida por um feixe de potência *P* e seção reta *A*, viajando uma distância *L* em um meio, é:

$$\phi = \frac{2\pi n(I)L}{\lambda_0} = 2\pi \left(n + n_2 \frac{P}{A}\right) \frac{L}{\lambda_0}; \qquad (2.99)$$

assim ele é alterado por

$$\Delta \phi = 2\pi n_2 \frac{L}{\lambda_0 A} P, \qquad (2.100)$$

que é proporcional à potência *P*. A auto modulação é usada em aplicações onde a luz controla luz. Para maximizar o efeito, *L* deve ser grande e *A* pequeno. Temos estas condições em guias de onda ópticos. Materiais com  $n_2$  muito grande podem ser usados em guias de onda da ordem de centímetros para conseguir uma mudança de fase da ordem de  $\pi$  com uma potência não muito alta<sup>12</sup>.

### 2.7.1.c – Auto focalização

Um outro efeito associado à auto modulação de fase é a auto focalização. Se um feixe é transmitido através de um fino material não-linear que exibe efeito Kerr óptico, o índice de refração muda de acordo com o padrão de intensidade do plano transversal à propagação (o meio não-linear de terceira ordem age como uma lente cujo foco depende da intensidade). O efeito Kerr é caracterizado por um índice de refração dependente da intensidade. Esta dependência do índice de refração com a intensidade é responsável pela auto focalização do feixe, quando este possui um perfil transversal não uniforme de intensidade. Ao se propagar na direção z, por exemplo, um feixe com um dado perfil transversal (x, y) de intensidade, produz uma variação transversal correspondente no índice de refração. Se o feixe tem a sua maior intensidade no centro, a máxima mudança no índice de refração será também no centro. O meio age como um classificador de índices de refração que dá para onda um deslocamento de fase não uniforme, causando assim uma curvatura na frente da onda. Sob certas condições o meio pode agir como uma lente de distância focal dependente da potência. Assim este fenômeno pode ser imaginado como uma lente induzida no material, que provoca a focalização do feixe.

### 2.7.2 – Efeitos térmicos

O comportamento óptico não-linear de caráter térmico é originado pela absorção da luz (figura 2.3), podendo ser causado pela própria amostra, ou até mesmo por impurezas presentes no meio. Existem vários efeitos de origem térmica que modificam a propagação do feixe de excitação. O mais importante é o índice térmico que é devido à dependência do índice de refração com a temperatura, sendo um efeito direto sobre o índice de refração. Outros parâmetros físicos (constante elástica) são também influenciados pelo aumento na temperatura, produzindo mudanças na orientação do diretor, gerando uma resposta óptica não-linear.

No efeito denominado índice térmico, podemos escrever a parte não-linear do índice de refração ( $\Delta n$ ) como:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T , \qquad (2.101)$$

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

Este efeito não se manifesta por igual em todas as fases líquido cristalinas. No caso dos termotrópicos, mais especificamente na fase isotrópica, a variação no índice de refração é devida, principalmente, a uma mudança na densidade provocada pelo aumento da 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. Nesse caso a mudança no índice de refração é:

$$\Delta n = \frac{dn}{dS} \frac{dS}{dT} \Delta T . \qquad (2.102)$$

A uma discussão mais aprofundada da dependência do índice de refração com a temperatura  $(\frac{dn}{dT})$  pode ser observada nas referências [13, 14].



Figura 2.3 – Ilustração do efeito térmico induzido em uma amostra, pela incidência de um laser gaussiano de alta potência.

# 2.8 – Técnica de Varredura-Z

Com o desenvolvimento do laser, foi possível observar pela primeira vez que altas intensidades de luz podem provocar mudanças nas propriedades ópticas dos meios (índice de refração ou coeficiente de absorção); quando isso acontece as alterações do mesmo afetam a própria propagação da luz de maneira não-linear. Em 1989 Sheik-Bahae e colaboradores utilizaram um método (varredura-Z) para determinar o sinal da magnitude do índice de refração não-linear, relacionado à susceptibilidade de terceira ordem em cristais líquidos. Nesse caso a focalização e a desfocalização do feixe podem associar-se à existência de um  $n_2 > 0$  ou  $n_2 < 0$ , respectivamente. Esta técnica denominada varredura-Z (Z-scan), é baseada em princípios de distorção espacial do feixe de luz e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental.

A passagem do feixe por um meio não-linear provoca simultaneamente uma distorção na fase da onda, dependente da intensidade, e como resultado há a mudança no índice de refração linear da amostra  $n_0$  por um termo dependente da intensidade,  $n_2I$ . Os pioneiros nos estudos de propriedades ópticas não-lineares em cristais líquidos foram o grupo de óptica não-linear do *Liquid Crystal Institute* (KSU,USA)<sup>15</sup>. Temos na figura 2.4 ilustrado o simples arranjo experimental utilizado na experiência de Z-scan.



Figura 2.4 – Arranjo experimental típico de uma experiência de varredura-Z.

A técnica consiste em focalizar um feixe com perfil gaussiano, mediante uma lente, enquanto a amostra é deslocada ao longo da direção de propagação do feixe, como podemos observar na figura 2.4. O detector recebe a potência transmitida através da abertura da íris, I(z), em função da posição da amostra. Porém, o resultado completo de uma medida é expresso em termos da transmitância normalizada  $T_N(z)$  em função da posição. A transmitância normalizada é definida como a razão entre I(z) e a intensidade transmitida com a amostra situada em um ponto distante do foco, onde a intensidade é pequena, de modo a desprezar qualquer efeito não-linear,

$$T_N(z) = I(z)/I(z \gg z_0),$$
 (2.103)

sendo  $z_0$  o parâmetro confocal do feixe gaussiano.

A curva de transmitância característica para uma amostra com  $n_2 < 0$  pode ser observada na figura 2.5. Essa curva apresenta um pico para z < 0 e um vale para z > 0, pois a amostra se comporta como uma lente divergente. Para amostras com  $n_2 > 0$  a curva de Z-scan obtida é semelhante à descrita anteriormente, mas com as posições de pico e de vale invertidas, onde a amostra se comporta como uma lente convergente.



Figura 2.5 – Transmitância normalizada em função da posição para uma amostra com  $n_2 < 0$ . Quando a amostra é posicionada em z < 0, o conjunto lente-amostra

se comporta como uma lente convergente, aumentando a potência capturada pelo detector e consequentemente produzindo um pico no gráfico da transmitância normalizada. Se a amostra estiver sobre o foco (z = 0), a luz passa pela amostra sem sofrer alterações. Já quando z > 0, obtemos um vale no gráfico de  $T_N$  pois a amostra se comporta como uma lente divergente, diminuindo o sinal capturado pelo detector.

# 2.9 – Técnica de Varredura-Z com Resolução Temporal

Considerando que o conjunto amostra mais porta-amostras, possue impurezas e imperfeições e sabendo que tais problemas provocam espalhamento ou figuras de difração que variam de acordo com a posição da amostra, podemos dizer que a normalização proposta por Sheik-Bahae<sup>16</sup> é comprometida. Pensando em corrigir esses problemas Oliveira et al.<sup>17</sup> propuseram um método de normalização com resolução temporal. O arranjo experimental da técnica de Z-scan com resolução temporal pode ser observado na figura 2.6.



Figura 2.6 – Arranjo experimental Z-scan (resolução temporal), onde  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  são lentes, S é a amostra, Ch é o Choper, I, a íris e D, o fotodiodo.

Esta técnica consiste em focalizar mediante uma lente, um feixe de luz pulsado (18 Hz) com perfil espacial Gaussiano, enquanto a amostra é deslocada ao longo do eixo z (direção de propagação do feixe), varrendo a região focal do feixe.

Quando o feixe de luz laser incide sobre a amostra, a luz transmitida num primeiro momento é devido ao processo linear de refração. Nos primeiros instantes o acúmulo de calor não é suficiente para mudar o índice de refração da amostra. Com o decorrer do tempo, a amostra absorve luz, convertendo em calor, gerando a mudança em seu índice de refração. Devido a esse efeito, o sinal no detector que mede a luz transmitida pela amostra terá uma variação com o tempo. O sinal pode ser acompanhado com auxílio de um osciloscópio, desde que, o fotodetector seja suficientemente rápido. A figura 2.7 mostra o gráfico da transmitância em função do tempo em três posições diferentes.



Figura 2.7 – Exemplos de curvas da evolução temporal da transmitância óptica, em três sucessivas posições ao longo do eixo z para uma amostra nemática calamítica ( $n_2 < 0$ ).

A transmitância normalizada é obtida pela razão do sinal num tempo  $t \sim 33ms$  (fim da curva) pelo sinal no instante t = 0 (início da curva), para cada posição z. Calculando essa transmitância para todas as posições de interesse, obtemos o

gráfico da transmitância normalizada  $T_N$  em função da posição *z*, visto na figura 2.8.



Figura 2.8 – Exemplo de uma curva típica da transmitância normalizada em função da posição para uma amostra com  $n_2 < 0$ .

### 2.10 – Modelos Teóricos

Quando um meio sofre uma modulação no seu índice de refração, com a incidência de um feixe de laser sobre ele, podemos dizer que se trata de um meio do tipo Kerr. São duas as conseqüências trazidas por esse efeito para a propagação de um feixe. Primeiramente, 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. Podemos dizer neste caso que o meio atua como uma lente não-linear. Por sua vez, as

diferenças nos caminhos ópticos adquiridos pelas diversas partes da frente de onda trazem como conseqüência da mudança no índice de refração, uma mudança de fase  $(\Delta \phi_{NL})$  entre as diversas partes da frente de onda, gerando padrões de interferência. Este fenômeno denomina-se auto-modulação de fase.

Podemos concluir que a presença de um meio não-linear provocará mudanças tanto na fase como no raio de curvatura do feixe incidente. No cálculo da resposta não-linear numa medida de Z-scan, em geral, considera-se o meio suficientemente fino de maneira que a distorção introduzida no raio de curvatura da frente de onda seja insignificante. A forma da fase não-linear depende do tipo de meio (cristal semicondutor, liquido, cristal liquido, etc.) e das condições experimentais utilizadas (comprimento de onda do feixe, comprimento do pulso de excitação da amostra, espessura da amostra, etc.). Considerando uma não-linearidade do tipo eletrônica podemos escrever  $\Delta \phi_{NL}$  como:

$$\Delta \phi_{NL}^{E} = \frac{2\pi}{\lambda} L n_2 I(r), \qquad (2.104)$$

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

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

$$\Delta \phi_{NL}^{T} = \frac{2\pi}{\lambda} L \frac{dn}{dT} \Delta T(r).$$
(2.105)

A seguir trataremos os aspectos gerais dos modelos teóricos e do cálculo da transmitância em uma medida de Z-scan.

### 2.10.1 - Modelo de Sheik-Bahae

O cálculo da transmitância numa medida de varredura–Z proposto por Sheik-Bahae e colaboradores<sup>16</sup> considera que a origem da não-linearidade é do tipo eletrônica. Para este caso a expressão para o índice de refração é escrita da seguinte forma:

$$n = n_0 + n_2 I \,. \tag{2.106}$$

O efeito do laser sobre a amostra tem caráter puramente local. Sendo que a região que muda suas propriedades (índice de refração) é a região diretamente atingida pelo laser. Portanto, a mudança de fase da onda segue o perfil espacial do feixe gaussiano incidente se considerar: a) amostra de espessura fina  $(L << z_0)$ ; b) transmitância linear na intensidade  $(\beta = 0)$ ; c) a intensidade do feixe não decresce no percurso sobre a amostra ( $\alpha$  *pequeno*); d) a íris está afastada de tal forma que tenha um diâmetro muito pequeno comparado ao diâmetro do feixe; e e) a mudança não-linear na fase da onda (não-linearidade eletrônica) é pequena  $\Delta \phi_{NL}^{E} << 1$ . Levando em conta essas considerações obtemos para a transmitância normalizada  $T_N$ :

$$T_{N}(z) = 1 + \frac{4\Delta\phi_{0}x}{(x^{2}+1)(x^{2}+9)},$$
(2.107)

sendo  $x = z / z_0$  e

$$\Delta\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{4\pi L I_0}{c n_0} n_2 , \qquad (2.108)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e  $I_0$  a intensidade do feixe de luz laser sobre o eixo na posição do foco. Podemos observar a transmitância normalizada para este modelo na figura 2.9.



Figura 2.9 – Gráfico típico da transmitância normalizada em função da posição segundo o modelo de Sheik-Bahae<sup>16</sup>.

A transmitância normalizada em função da posição apresenta algumas características que são utilizadas como parâmetros para determinar o ajuste do modelo teórico aos dados experimentais; possui uma curva simétrica em relação à  $T_N$ ; à distância  $\Delta_{Z_{(p-\nu)}}$  independe da intensidade sobre a amostra; a diferença da transmitância  $T_{N(p-\nu)}^{SBF}$  é proporcional a  $n_2$  segundo a relação  $T_{N(p-\nu)}^{SBF} \cong 0,406 |\Delta\phi_0|$ .

### 2.10.2 - Modelo de Lente Térmica

Quando uma amostra é aquecida devido à energia absorvida pela propagação não-linear de um feixe de laser gaussiano, dizemos que acontece o fenômeno de Lente Térmica. Este é um processo não local, diferenciado da não-linearidade do tipo eletrônica, pelo fato da existência de difusão de calor no meio. Com o aumento da temperatura  $\Delta T(r,t)$  da amostra surge a indução de um gradiente transversal no índice de refração, sendo a variação não-linear do índice de refração,  $\Delta n(\vec{r},t)$ , dada pela equação:

$$\Delta n(\vec{r},t) = \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r},t).$$
(2.109)

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

$$\Delta\phi_{NL}(\vec{r},t) = \frac{2\pi}{\lambda} L \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r},t).$$
(2.110)

Partindo destas equações, vários modelos foram propostos para curvas de transmitância extraídas de uma varredura-Z<sup>18, 19</sup>. Os modelos são diferenciados pelas hipóteses sobre a distribuição do calor dentro da amostra, a qual determina o atraso da fase da onda<sup>20, 21</sup>.

As expressões teóricas consideradas nos ajustes de nossos resultados experimentais foram obtidas por Carter e colaboradores<sup>20</sup>. Considerando a aproximação de uma distribuição de calor com perfil parabólico (proporcional a  $r^2$ ) e um regime estacionário, obtemos para a transmitância normalizada a expressão

$$T_N(z) = \frac{I(z,t=0) - I(z,t=\infty)}{I(z,t=\infty)} = \theta \frac{2x}{1+x^2} + \theta^2 \frac{1}{1+x^2},$$
 (2.111)

sendo  $x = z / z_0$  e

$$\theta = \alpha L P_0 \left( -\frac{dn}{dT} \right) / k\lambda, \qquad (2.112)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear, k a condutividade térmica e  $P_0$  a potência incidente do laser na posição do foco (z = 0). Podemos observar na seção 2.9 como é obtida a transmitância normalizada experimental para uma varredura-Z com resolução temporal.

Como no modelo de Sheik-Bahae, a diferença na transmitância entre o pico e o vale  $\Delta T_{N(p-v)}^{TLM}$ , pode ser relacionada ao parâmetro  $\theta$ , supondo que  $\theta << 1$ ,

$$\Delta T_{N(p-\nu)}^{TLM} \cong 2\theta . \tag{2.113}$$

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

$$I(z,t) = I(z,0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + t_c / 2t} \left( \frac{2x}{1 + x^2} \right) + \left[ \frac{\theta}{1 + t_c / 2t} \right]^2 \left( \frac{1}{1 + x^2} \right) \right\}^{-1}, \quad (2.114)$$

onde

$$t_c = \frac{\omega^2 \rho C}{4k} = \frac{\omega^2}{4D},$$
(2.115)

 $\rho$  é a densidade, *C* o calor especifico da amostra, *D* a difusividade térmica,  $t_c$ uma constante de tempo característica do processo de difusão de calor e  $\omega = \omega_0 \sqrt{1 + x^2}$  é a largura do feixe laser.

Tomando a transmitância normalizada  $T_N^{TLM} = \frac{I(z,t)}{I(z,0)}$  ficamos com

$$T_{N}^{TLM} = \frac{I(z,t)}{I(z,0)} = \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + t_{c}/2t} \left( \frac{2x}{1 + x^{2}} \right) + \left[ \frac{\theta}{1 + t_{c}/2t} \right]^{2} \left( \frac{1}{1 + x^{2}} \right) \right\}^{-1}.$$
 (2.116)

Assumindo a diferença de fase não-linear  $\theta \ll 1$ , o segundo termo da equação (2.116) pode ser desprezado, assim temos que

$$T_N^{TLM} \cong \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + t_c / 2t} \left( \frac{2x}{1 + x^2} \right) \right\}^{-1}.$$
 (2.117)

Considerando a equação (2.115) temos

$$t_{c} = \frac{\omega^{2}}{4D} = \frac{\omega_{0}^{2}(1+x^{2})}{4D} = t_{co}(1+x^{2})$$
(2.118)

onde

$$t_{co} = \omega_0^2 / 4D$$
 (2.119)

Utilizando a relação (2.118) finalmente podemos escrever a transmitância normalizada com a dependência temporal e posicional.

$$T_{N}^{TLM} \cong \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + (1 + x^{2})t_{co} / 2t} \left( \frac{2x}{1 + x^{2}} \right) \right\}^{-1}$$
(2.120)

Extraindo os parâmetros necessários podemos calcular o índice de refração nãolinear<sup>15</sup>,

$$n_2 = \frac{\lambda \omega_0^2 c n_0}{80 \times 0.406 \pi dP} \theta, \qquad (2.121)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda do laser,  $\omega_0$  é a largura do feixe sobre o foco, c é a velocidade da luz no vácuo,  $n_0$  é o índice de refração linear, d é o diâmetro da amostra, P é a potência do laser e  $\theta$  é a diferença de fase não-linear. Salientamos a utilização das equações (2.119) e (2.121) nos cálculos da difusividade térmica e do índice de refração não-linear.
# 2.12 – Referências

<sup>1</sup> J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", Wiley Eastern Limited (1978).

<sup>2</sup> J. R. Reitz, F. J. Milford, and R. W. Christy. "*Fundamentos da Teoria Eletromagnética*". Campus, Rio de Janeiro, 3<sup>ª</sup> edição, (1982).

<sup>3</sup> M. V. Klein. "Optics", John Wiley & Sons, New York, (1970).

<sup>4</sup> Shin-Tson Wu, *Phys. Rev. A*, **33**, 1270 (1986).

<sup>5</sup> M. F. Vuks, "Optics and Spectroscopy", **20**, 361 (1966).

<sup>6</sup> I. Haller, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 103 (1975).

<sup>7</sup> Grant R. Fowles, "*Introduction to Modern Optics*", New York: Holt, Rinehart (1989).

<sup>8</sup> Y. R. Shen, "The Prínciples of Nonlinear Optics", John Wiley & Sons Inc. (1984).

<sup>9</sup> P. N. Butcher, D, Cotter, "*The Elements of Nonlinear Optics*", Cambridge University Press. (1993).

<sup>10</sup> R. W. Boyd, "*Nonlinear Optics*", Academic Press, Inc. (1992).

<sup>11</sup> Born e Wolf, "*Principles of Optics*", 15<sup>th</sup> Ed., Pergamon Press (1975).

<sup>12</sup> B. E. A. Salen and M. C. Teich, "*Fundamentals of Photonics*", John Wiley & Sons (1991).

<sup>13</sup> S. J. Sheldon, L.V. Knight and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, 1663, (1982).

<sup>14</sup> S. Wu and N. J. Dovichi, *Appl. Phys.* **67**, 1170 (1990).

<sup>15</sup> P. Palffy-Muhoray, H. J. Yuan, L. Li, M. A. Lee, J. R. de Salvo, T. H. Wei, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **207**, 291 (1991).

<sup>16</sup> M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.H. Wei, D. J. Hagan e E.W. Van Stryand, *IEEE J. Quantun Eletron.* **26**, 760 (1990).

<sup>17</sup> L. C. Oliveira e S. C. Zílio, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2121 (1994).

<sup>18</sup> C. Hu e J. R. Whinnery, *Appl. Opt.* **12**, 72 (1973).

\_\_\_\_\_

- <sup>19</sup> S. J. Sheldon, L. V. Knight e J. M. Thone, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).
- <sup>20</sup> C. A. Carter e J.M. Harris, *Appl. Opt.* **23**, 476 (1984).
- <sup>21</sup> S. Wu e N.J. Harris, *J. Appl. Phys.* **67**, 1170 (1990).



# 3.1 – Microscopia óptica de luz polarizada

Em se tratando de cristais líquidos, a microscopia óptica de luz polarizada constitui-se numa técnica fundamental no processo de investigação das diferentes fases e suas respectivas transições características. A técnica consiste em observar a amostra líquido cristalina entre polarizadores cruzados. Neste trabalho, utilizamos um microscópio óptico de luz polarizada (modelo DM LP da Leica). Este consiste de um polarizador de luz situado abaixo da platina giratória bem como um analisador situado acima da lente objetiva. Uma câmera CCD (modelo CMA D2 da Sony) foi acoplada ao Microscópio óptico com a finalidade de capturar as referidas texturas, essencial no estudo de processamento digital, como mostra a figura 3.1.



Figura 3.1 – Ilustração dos principais componentes de um microscópio óptico de luz polarizada junto a câmera CCD.

A textura é a imagem de uma amostra líquido cristalina, quando observada em microscópio óptico com polarizadores cruzados. A textura retrata a simetria macroscópica da fase, bem como as singularidades topológicas do diretor, em geral influenciada pelas superfícies dos porta-amostras e/ou pela ação de campos externos. Uma análise cuidadosa das texturas possibilita, em geral, identificar diferentes fases, além de caracterizar a direção local do diretor através do giro adequado dos polarizadores e/ou platina giratória. No controle de temperatura da amostra utilizamos um sistema de refrigeração e aquecimento para capilares, como mostra a figura 3.2, no qual ocorre a circulação de água com a temperatura controlada. Um banho térmico (modelo DT da Heto) com precisão de 10<sup>-2</sup> °C foi utilizado no processo de controle da temperatura da água.



Figura (3.2) – Sistema de refrigeração e aquecimento para capilares, utilizado para controlar a temperatura da amostra de cristal líquido, durante uma varredura para verificação das temperaturas de transição de fases. As letras A e B indicam as conexões para o banho térmico.

Para minimizar a troca de calor do sistema de refrigeração e aquecimento com o meio, foi confeccionado um isolante térmico que envolve todo o cilindro de cobre (não consta na figura 3.2) assim melhorando a estabilidade na temperatura das amostras. Colocado sobre a platina do microscópio de polarização, o termostato permite acompanhar as variações de textura da amostra em função da temperatura. Desse modo, é possível determinar as temperaturas de transição de fase associadas às mudanças nos padrões de textura.

3.1.1 – Análise digital de texturas

Após a caracterização e identificação das fases, focalizamos nossos estudos de análise digital de texturas nas transições  $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I$ . Para tal finalidade, utilizamos uma câmera digital CCD (resolução de 640 x 480 "pixels") acoplada ao microscópio óptico. As texturas nemáticas são detectadas por ela e um programa (linguagem orientada a objeto) foi elaborado, especialmente, para analisar, em termos estatísticos, as referidas imagens. Nesse tratamento a imagem digitalizada no padrão de cores RGB ("red", "green" e "blue") é dividida nas três cores fundamentais (figura 3.3). Logo, escolher uma das três cores fundamentais

(vermelho, verde e azul) de interesse se torna necessário. Para cada "pixel" em um ponto arbitrário p(x,y) na composição da imagem (textura), o programa proposto associa uma tonalidade de cor b(x,y) que varia de 0 a 255. A cor verde se mostrou mais sensível, neste estudo, dentre as cores fundamentais e, em razão disso, ela foi escolhida. Os parâmetros estatísticos (valor médio, desvio padrão e variância) de interesse podem ser calculados a partir da função b(x,y). Neste contexto, pela equação (3.1) determinamos o desvio padrão ( $\sigma$ ) a partir da intensidade média ( $M_0$ ) de cores definida pela equação (3.2)<sup>1, 2</sup>:

$$M_{2} = \frac{1}{l_{x}l_{y}} \int_{0}^{l_{x}} \int_{0}^{l_{y}} [b(x, y) - M_{0}]^{2} \therefore \sigma = (M_{2})^{1/2}$$
(3.1)

com

$$\mathbf{M}_{0} = \frac{1}{l_{x}l_{y}} \int_{0}^{l_{x}} \int_{0}^{l_{y}} b(x, y) dx dy,$$
(3.2)

onde  $l_x$  e  $l_y$  são "componentes" x e y do domínio retangular da composição da imagem. Este procedimento adotado aqui, com relação ao processo de preparação e caracterização das fases nemáticas, é o usual. Nesse contexto, esperamos explicitar nossa contribuição, no sentido de aprofundar conhecimentos sobre a caracterização destas fases nemáticas do ponto de vista da dependência com a temperatura de parâmetros ópticos e elásticos.



Figura 3.3 (a) imagem digitalizada no padrão de cores RGB, (b) componente do vermelho, (c) componente do verde e (d) componente do azul.

O número de "pixels" (*N*) de tonalidade (cor *b*) pode ser representado em um histograma, transformando deste modo a informação bidimensional em uma descrição unidimensional como podemos observar na figura (3.4).



Figura 3.4 Histograma característico de uma imagem monocromática.

# 3.2 – Refratometria

No ano de 1886 Ernest Abbe deu início ao aperfeiçoamento dos antigos refratômetros. Como resultado de seus esforços, foram criados os refratômetros de Abbe, os quais são usados atualmente em diversas áreas de pesquisa. As medidas de índice de refração em cristais líquidos foram realizadas pelo método Abbe. Neste método, o cristal líquido é confinado em um porta-amostras (figura 3.6) o qual é colocado sobre a face do prisma principal, lembrando que, faz-se necessário o uso de uma película líquida entre o porta-amostras (cubeta) e o prisma como acoplador óptico (bálsamo do Canadá, n = 1,53). O índice de refração do conjunto amostra-cubeta-acoplador óptico necessariamente deve ser menor do que o índice de refração do prisma. O princípio de funcionamento baseia-se no método do ângulo crítico<sup>3</sup>.



Figura 3.5 – Refratômetro de Abbe utilizado nas medidas de índice de refração em cristais líquidos. Na parte superior esquerda temos a imagem que é observada na ocular, contendo o visor com a escala de medidas.

O refratômetro utilizado nas medidas foi um modelo 3T da Atago como mostra a figura 3.5, com precisão de 2 x 10<sup>-4</sup>. Considerando amostras anisotrópicas precisamos tomar alguns cuidados na realização das medidas. Em primeiro lugar as amostras devem estar orientadas. Devemos também polarizar a luz incidente na amostra. A orientação das amostras bem como a polarização da luz é necessária, pois queremos medir os índices de refração ordinário (diretor paralelo ao eixo óptico) e extraordinário (diretor perpendicular ao eixo óptico) de um cristal líquido nemático liotrópico. Os procedimentos de orientação das amostras foram realizados com campo magnético conforme descrito em seções posteriores. A polarização da luz incidente foi feita com o acoplamento de um polarizador na lente do refratômetro como pode ser visto na figura 3.7 (a).



Figura 3.6 – Cubeta de quartzo de 1 mm de caminho óptico, volume 260 $\mu$ l e dimensões 45 x 12,5 x 3,5 mm.

Iniciando a medida é necessário ajustar o foco do equipamento, ou seja, ao passar de um meio de menor índice de refração (amostra) para um meio de índice de refração maior (prisma) a luz incidente é refratada, assim, é desviada em direção à face do prisma, conforme mostra a figura 3.7 (b). Através do prisma passarão somente os raios incidentes, cujo ângulo de refração é menor que o ângulo de refração do prisma *r*, criando assim uma fronteira claro/escuro bem nítida na ocular do refratômetro, permitindo assim focalizar e fazer a leitura direta do índice de refração. Para fazer a leitura do índice de refração extraordinário é necessário girar o polarizador de 90 graus. No controle de temperatura utilizamos um banho térmico com precisão de 0,01 °C acoplado ao refratômetro, e um intervalo de tempo de aproximadamente 20 minutos foi utilizado entre diferentes medidas realizadas.



Figura 3.7 – (a) Refratômetro Abbe, utilizado nas medidas de índice de refração em cristais líquidos. (b) Princípio de funcionamento do refratômetro Abbe, onde estão representados o prisma principal, e a luz proveniente do espelho. O índice de refração da amostra determina o ângulo crítico r.

As amostras "perdem" orientação quando transitam da fase nemática para a isotrópica<sup>4</sup>. Assim é necessário fazer primeiramente as medidas de *n* diminuindo a temperatura. Após a realização das medidas para baixas temperaturas, a amostra é orientada novamente e então é realizada a medida para altas temperaturas.

3.3 - Técnica de varredura-Z com resolução temporal

Nesta seção apresentamos uma descrição detalhada do arranjo experimental para medidas do índice de refração não-linear e difusividade térmica através da técnica

de varredura-Z (Z-scan), conforme ilustrado na figura 3.8. Este método de medidas exige determinados cuidados experimentais para minimizar os erros, que podem acontecer durante a realização do referido experimento. Dentre esses erros destacamos, por exemplo, a flutuação da rede (interferindo na potência do laser), a presença de defeitos, imperfeições e impurezas do porta-amostras (indução de efeitos indesejados). Para evitar problemas com a flutuação da rede, nosso laboratório é equipado com um estabilizador de tensão muito eficiente. Para a segunda fonte de erros propomos um método de aquisição denominado varredura-Z, com resolução temporal.



Figura 3.8 – Arranjo experimental Z-scan (resolução temporal), onde  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  são lentes,  $E_1$  e  $E_2$  são espelhos, S amostra, Ch Choper, I íris, D fotodiodo e R as placas metálicas utilizadas na refrigeração do laser..

No experimento utilizamos um laser (polarizado direção Y) de estado sólido "diode-pumped solid-state laser (DPSS)" modelo Ventus 532, acoplado a uma fonte microprocessadora de controle de potência mpc 6000. O laser emite luz com um comprimento de onda de 532 nm, alcançando uma potência de até 1 W. Para um bom funcionamento a temperatura do equipamento deve estar entre 10°C e 35°C. Para que isso ocorra, acoplamos um sistema constituído de placas de alumínio (figura 3.8 sob o laser) refrigeradas com água a uma temperatura de 24°C, mantendo a temperatura do equipamento em aproximadamente 28°C. O modo de oscilação do laser é TEM<sub>00</sub> o qual gera na saída um feixe com perfil gaussiano que pode ser visto na figura 3.9.



Figura 3.9 – Perfil Gaussiano do laser Ventus 532.

No experimento de Z-scan com resolução temporal incidimos uma luz pulsada sobre a amostra, evitando o superaquecimento da mesma. Tais pulsos têm uma freqüência de 18 hz e são conseguidos com um chopper Ch (Stanford Research System – SR540). As lentes  $L_1$  e  $L_2$  vistas na figura 3.8 de diferentes distâncias focais têm a dupla finalidade. Primeiramente, com o objetivo de diminuir o tempo de subida do pulso incidente na amostra (tempo de resposta) posicionamos o chopper ch exatamente sobre o foco da lente  $L_1$ . O tempo de subida obtido foi da ordem de 70 ms. Quanto menor esse tempo melhor será a aquisição. Obtemos também um mecanismo que nos permite variar o diâmetro do feixe laser, possibilitando variar o grau de focalização do feixe sobre a amostra.

Ainda levando em consideração o arranjo experimental da figura 3.8, a lente  $L_3$  tem uma distância focal de aproximadamente 10 cm e é posicionada entre a amostra e a íris, assim focalizando o feixe de luz. Um carrinho nos possibilita deslocar a amostra em relação ao foco dessa lente, gerando o sinal de Z-scan que tanto nos interessa. A luz, após passar pela amostra atravessa uma íris, que é posicionada de maneira a permitir apenas a passagem do centro do feixe; logo, a luz remanescente incide sobre o fotodiodo. A aquisição da transmitância é realizada por um osciloscópio (Tektronix – TDS3012). Finalmente, com o objetivo de automatizar o experimento, todos os equipamentos (laser – potência, carrinho – deslocamento, osciloscópio – sinal transmitido) são controlados pelo PC. O programa de controle foi desenvolvido em nosso laboratório, utilizando linguagem orientada a objeto. A parte visual do programa pode ser observada na figura 3.10.



Figura 3.10 – Parte do visual do programa de aquisição de dados (Z-scan) realizado em linguagem orientada a objeto.

Para um melhor resultado no estudo de parâmetros ópticos não-lineares é necessário que o laser de alta potência tenha um perfil gaussiano. Se o laser

possuir este perfil, ao incidirmos em uma lente convergente, toda a luz convergerá para um determinado ponto (distância focal) e, logo após esse ponto, a luz começará a divergir. Um parâmetro muito importante na análise dos resultados é o  $\omega_0$  que é nada mais que a espessura do laser sobre o foco. Utilizando os conceitos para feixes com perfis gaussianos bem como o procedimento descrito no apêndice A encontramos  $\omega_0 = 21,5 \mu m$ .

Neste contexto, a transmitância normalizada em função da posição cujo gráfico característico pode ser visto na figura 2.8. Considerando um tempo suficiente para a estabilidade (formação da lente térmica)  $t = 10t_{co}$ , e utilizando a equação (2.120) para o "fit" (ajuste) dos dados experimentais, podemos calcular o parâmetro  $\theta$  (diferença de fase). Posteriormente utilizamos a equação (2.121) para calcular o índice de refração não-linear<sup>5</sup>. Se considerarmos o gráfico da evolução temporal (figura 2.7) em uma determinada posição ( $z = z_0$ ), fazendo uso do parâmetro  $\theta$  calculado na parte espacial e ainda a equação (2.120) para o "fit" dos dados experimentais, o parâmetro  $t_{co}$  (tempo característico para a formação da lente térmica) é encontrado, e consequentemente utilizando a equação (2.119) podemos calcular a difusividade térmica.

### 3.4 – Amostras

Amostras liotrópicas investigadas neste trabalho foram preparadas de acordo com o procedimento descrito a seguir, e os componentes utilizados foram Laurato de Potássio (KL), Decanol (DeOH) e água deuterada (D<sub>2</sub>O). Os diferentes compostos utilizados na preparação das misturas liotrópicas são de diversos laboratórios de síntese. O laurato de potássio foi sintetizado e recristalizado em etanol em nosso laboratório<sup>6, 7</sup>, o decanol bem como a água deuterada são oriundos dos laboratórios Sigma e Merk, respectivamente. Na pesagem dos reagentes, utilizamos uma balança analítica da Mettler Toledo modelo AT201 com precisão de 0,1 mg. A seqüência de pesagem dos reagentes foi a seguinte: Laurato de

potássio (KL), decanol (DeOH) e água deuterada (D<sub>2</sub>O). Após a pesagem, o tubo de ensaio é vedado com parafilme para evitar a evaporação dos componentes. No processo seguinte é feita a homogeneização, o tubo é agitado em um agitador mecânico (modelo 251 da FANEM) e posteriormente colocado em uma centrífuga (modelo 222T28 da Quimis). Esse processo é repetido até que a mistura fique completamente homogênea.

### 3.4.2 – Diagramas de fases

A motivação inicial foi o estudo da fase nemática discótica entre duas fases isotrópicas. Tal seqüência de fase é observada no diagrama de fases indicado na figura 3.11 sobre a linha tracejada.



Figura 3.11 – Diagrama de fases<sup>8</sup> do Laurato de Potássio KL/DeOH/D<sub>2</sub>O. Com a porcentagem em massa de decanol (DeOH) fixa em 6,24 wt %. A concentração da amostra utilizada no trabalho está representada pela linha pontilhada expressa no diagramas de fases.

Utilizamos também amostras na fase nemática calamítica entre dois isotrópicos. Esta seqüência pode ser vista na figura 3.12. indicada pela linha pontilhada.



Figura 3.12 – Diagrama de fases<sup>9</sup> do Laurato de Potássio KL/DeOH/D<sub>2</sub>O. Com a porcentagem em massa de decanol (DeOH) fixa em 6,17 wt %. A concentração da amostra utilizada no trabalho está representada pela linha pontilhada expressa no diagramas de fases.

As concentrações relativas de cada composto para as amostras utilizadas nesse trabalho estão dispostas na *tabela 3.1*, bem como suas temperaturas de transição.

Amostra	Componentes	Concentração	Transições de fases
	<b>VI</b>	(70 CIII Massa)	
1	NL	24,00	$\mathbf{I_{RE}} \xrightarrow{12,1^{\circ}C} \mathbf{N_d} \xrightarrow{36,3^{\circ}C} \mathbf{I}$
	DeOH	6,24	
	D <sub>2</sub> O	68,96	
2	KL	27,20	$\mathbf{I_{RE}} \xrightarrow{11,6^{\circ}C} \mathbf{N_c} \xrightarrow{52,4^{\circ}C} \mathbf{I}$
	DeOH	6,17	
	D <sub>2</sub> O	66,63	

Tabela 3.1 - Concentração e temperaturas de transição das amostras utilizadas.

### 3.4.3 – Controle de Temperatura e acondicionamento

Para a obtenção de um resultado confiável é extremamente necessário termos um bom controle da temperatura da amostra. Dois sistemas foram utilizados no controle da temperatura das amostras. No primeiro um banho térmico (Heto – HMT200) com estabilidade 0,01°C é utilizado junto a um termostato (figura 3.13). Algumas medidas requerem um controle de temperatura do tipo rampa, neste caso, um "hot stage" com precisão de 0.001°C foi utilizado. Ambos os controles de temperatura foram produzidos de tal forma que uma cubeta de vidro ou quartzo (figura 3.14) de 1 mm de caminho óptico e 350 µl de volume seja utilizado como porta amostras.



Figura 3.13 – Termostato para cubetas, confeccionado na oficina mecânica do Departamento de Física da UEM, onde c possui uma abertura de 3,5 mm, e é o orifício para o sensor de temperatura, f é a entrada para circulação de água termostatizada.



Figura 3.14 – Porta amostras de vidro (cubeta) da Hellma de 1 mm de caminho óptico e 350  $\mu$ l de volume, e dimensões 45 x 12,5 x 3,5 mm.

3.4.4 – Orientação

Na investigação de amostras anisotrópicas, é necessário que as mesmas estejam orientadas. Para a orientação das amostras foi utilizado um eletroímã Walker Scientific inc. (figura 3.15). O equipamento produz um campo magnético de até 10 KG, que depende da distância entre os núcleos das bobinas. Um procedimento importante na orientação das amostras é a dopagem. A dopagem é realizada com a finalidade de facilitar a orientação e consequentemente diminuir o tempo de orientação completa. Para dopar as amostras utilizamos ferrofluido à base de água com uma concentração de aproximadamente 0,5  $\mu$ l por grama de amostra, ou seja, como a quantidade é muito pequena não altera as propriedades das amostras foi de aproximadamente 8 KG durante 3 (10) horas para a N<sub>C</sub> (N<sub>D</sub>).



Figura 3.15 – Eletroímã, utilizado na orientação das amostras.

As fases  $N_D e N_C$  foram orientadas na configuração homeotrópica e planar sob efeito de campo magnético, respectivamente. A figura 3.18 mostra as configurações de orientação das referidas fases e também a direção do campo magnético aplicado durante o processo de orientação. Utilizamos a técnica de microscopia óptica de luz polarizada na verificação da orientação das amostras. A figura 3.16 mostra em (a) uma fase nemática calamítica desorientada, (b) fase  $N_C$ orientada com o diretor na direção de polarização do microscópio e (c) mostra a mesma fase  $N_C$  orientada girada de 45º em relação ao plano de polarização do equipamento.



Figura 3.16 – Fase  $N_C$  (a) desorientada, (b) com orientação planar, (c) girada de 45° em relação aos polarizadores.

Seguindo o mesmo caminho temos a amostra nemática discótica, que pode ser vista na figura 3.17 *(a)* ainda desorientada. Nas figuras 3.17 (b) e (c) temos a amostra na fase isotrópica e uma fase N<sub>D</sub> orientada respectivamente. Podemos observar que na fase isotrópica a amostra fica totalmente escura, diferentemente da amostra orientada que também fica escura salvo as bordas do porta amostras que ficam claras devido à distorção do diretor por efeito de parede.



Figura 3.17 – (a) fase nemática discótica ( $N_D$ ) desorientada, (b) fase Isotrópica, (c) fase  $N_D$  orientada (orientação homeotrópica).



Figura 3.18 – Configurações experimentais do diretor ( $\hat{n}$ ), direção do campo magnético aplicado ( $\vec{H}$ ) e a polarização do laser para as medidas de parâmetros não-lineares. (a)  $\hat{n} \parallel \vec{E}$  e (b)  $\hat{n} \perp \vec{E}$  na fase N<sub>C</sub>; (c)  $\hat{n} \parallel \vec{E}$  e (d)  $\hat{n} \perp \vec{E}$  na fase N<sub>D</sub>.

# 3.5 – Referências

<sup>1</sup> B.Montrucchio, A.Sparavigna and A.Strigazzi, *Liq.Cryst.* 24, 841 (1998).

<sup>2</sup> A. R. Sampaio, R. C. Viscovini and A. J. Palangana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **408**, 45 (2004).

<sup>3</sup> E. E. Wahlstrom. "Cristalografia Óptica" Livro Tecnico S. A., Rio de Janeiro, (1969).

<sup>4</sup> P. G. de Gennes and J. P. Marcerou. "*The Physics of Liquid Crystals*", 2<sup>nd</sup> edition, Clarendon Press, Oxford, (1993).

<sup>5</sup> M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).

<sup>6</sup> P. A. Santoro, Dissertação (Mestrado em Cristais Liquidos), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Paraná (2002).

<sup>7</sup> FDM Electronic Handbook of FTIR Spectra. http://www.fdmspectra.com.

<sup>8</sup> A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert and Y. Galerne, *J. Phys. Chem.* **89**, 3737 (1985).

<sup>9</sup> W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro and A. J. Palangana, *Eur. Phys. E* **24**, 247 (2007).

# Cap.4 – Resultados e Discussões

### 4.1 – Análise digital de texturas

Após a caracterização e identificação da fase N<sub>D</sub>, localizada entre duas fases isotrópicas, focalizamos as transições  $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I$  do ponto de vista de processamento de análise digital de texturas. Para tal finalidade, utilizamos uma câmera digital CCD — resolução de 640 x 480 "pixels" — acoplada a um microscópio óptico. As texturas nemáticas são detectadas por ela e um programa (linguagem orientada a objeto) foi elaborado, especialmente, para analisar, em termos estatísticos, as referidas imagens. E, além disso, escolher uma das três cores fundamentais (vermelho, verde e azul) de interesse. Para cada "pixel" em um ponto arbitrário p(x,y) na composição da imagem (textura), o programa proposto associa uma tonalidade verde b(x,y) que varia de 0 a 255. A cor verde se mostrou mais sensível, neste estudo, dentre as cores fundamentais e, em razão disso, ela foi escolhida. Os parâmetros estatísticos (valor médio, desvio padrão e variância) de interesse podem ser calculados a partir da função b(x,y). Neste contexto, determinamos o desvio padrão ( $\sigma$ ) a partir da intensidade média ( $M_0$ ) de cores definida nas referências [1, 2].

A figura 4.1 mostra texturas da seqüência de fases em pauta: (a) e (b) texturas da fase nemática discótica no processo de resfriamento, (c) e (d) texturas da fase  $N_D$ 

no processo de aquecimento. As figuras (4.1) exibem a textura "schlieren" pseudoisotrópica, característica da fase  $N_D$  em um processo de orientação homeotrópica.





Figura 4.1 – (a) e (b) texturas da fase nemática discótica (N<sub>D</sub>) no processo de resfriamento nas respectivas temperaturas 13,6°C e 18,5°C, (c) e (d) texturas da fase N<sub>D</sub> no processo de aquecimento com temperaturas de 33,0°C e 27,5°C respectivamente. Ampliação de 10 vezes obtida pelo microscópico.

A figura 4.2 mostra o comportamento do desvio padrão ( $\sigma$ ) da intensidade média de cores, definida na equação (3.1), em função da temperatura nas proximidades das transições,  $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I$ , respectivamente. As medidas ópticas foram realizadas em um ciclo de aquecimento/resfriamento com uma taxa de ~ 0,8 m°C/s. O parâmetro  $\sigma$  se anula nas fases  $I_{RE}$  e *I*, como esperado. Com a proximidade da transição  $I_{RE} \rightarrow N_D$ ,  $\sigma$  aumenta e alcança um valor máximo aproximadamente no meio da fase N<sub>D</sub> e, a seguir, diminui em direção ao ponto de transição para a fase isotrópica. Este fato reflete, num primeiro momento, a transição da textura escura (fase I<sub>RE</sub>) para a textura "schlieren" (fase N<sub>D</sub>) com a presença de domínios birrefringentes. Na continuidade do processo, a textura "schlieren" gradualmente se transforma em uma textura pseudoisotrópica<sup>3</sup>, ou seja, em uma configuração de orientação parcialmente homeotrópica e, como conseqüência, observa-se uma diminuição de  $\sigma$  até a fronteira com a fase isotrópica. Observa-se, ainda, que os pontos mínimos de  $\sigma$  correspondem aos respectivos pontos de transições da seqüência de fases em pauta, indicados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Comportamento similar é observado no ciclo de resfriamento.



Figura 4.2 – Desvio padrão ( $\sigma$ ) em função da temperatura para a seqüência de fase  $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I$ .

Este método de investigação de texturas<sup>2</sup> é oportuno e, particularmente, indicado como uma ferramenta auxiliar e rápida no processo de caracterização de

transições de fases. Ele se mostrou sensível também no estudo de outras transições líquido-cristalinas. A identificação da natureza de diferentes fases requer informações sobre particularidades de tamanho de defeitos/domínios das texturas. Esta linha de investigação vem sendo desenvolvida em nosso grupo de pesquisa e tem despertado o interesse de outros pesquisadores. Um estudo mais completo, sobre os fundamentos e aplicabilidade do estudo de processamento de análise digital em cristal líquido, é feito na referência [1].

# 4.2 - Índice de refração

A caracterização das fases nemáticas uniaxiais N<sub>C</sub> e N<sub>D</sub>, do ponto de vista da óptica linear, requer medidas dos índices de refração extraordinário (n<sub>II</sub>) /ordinário (n<sub>⊥</sub>). Eles correspondem à direção de polarização da luz incidente paralela/ perpendicular ao eixo óptico (diretor  $\hat{n}$ ) das respectivas fases, característica de um meio birrefringente. O interesse no estudo destes índices encontra ressonância nos fundamentos da ordem orientacional da fase nemática, visto que a diferença entre eles define birrefringência óptica ( $\Delta n = n_e - n_o$ ). Trata-se de um parâmetro de ordem macroscópico relevante do meio líquido-cristalino, uma vez que se relaciona com o parâmetro de ordem microscópico usual da fase nemática. A refratometria de Abbe — fundamentada na reflexão interna da luz na interface entre a amostra nemática e a superfície do prisma do refratômetro — tem sido muito utilizada na determinação direta dos mencionados índices.

4.2.1 - Transição  $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I$ 

Estão indicados na figura 4.3 *o*s resultados das medidas de índice de refração extraordinário  $(n_e)$  bem como do índice de refração ordinário  $(n_o)$  nas proximidades das transições:  $N_D \rightarrow I_{RE}$ ,  $N_D \rightarrow I$  e no domínio da fase N<sub>D</sub>. Salientando que todas as medidas foram reproduzidas e que as barras de erro estão contidas nos pontos do gráfico da referida figura. Note que ambos os índices

de refração convergem para apenas um índice em baixa temperatura (característica da fase isotrópica, denominada reentrante) e alta temperatura (característica da fase isotrópica clássica), respectivamente.



Figura 4.3 – Índices de refração ordinário  $(n_{\perp})$  e extraordinário  $(n_{\prime\prime})$  da fase nemática discótica e das fases isotrópica (I) e isotrópica reentrante (I<sub>RE</sub>) num sistema ternário KL/DeOH/D<sub>2</sub>O, em função da temperatura, onde o valor médio da fase nemática é dado por  $\langle n \rangle = \frac{1}{3}(n_{\prime\prime} + 2n_{\perp})$ . As barras de erro não podem ser observadas, pois estão contidas nos pontos experimentais.

Como conseqüência destas medidas, a birrefringência óptica,  $\Delta n = n_e - n_o$ , é obtida no domínio da fase N<sub>D</sub>. Do ponto de vista óptico, o sinal positivo de  $\Delta n$  é característico da fase N<sub>D</sub>. A figura 4.4. mostra o comportamento do referido parâmetro em função da temperatura no domínio da fase N<sub>D</sub>. Com o aumento de

temperatura, a birrefringência cresce, alcança um valor máximo e na seqüência diminui em direção à fase isotrópica.



Figura 4.4 – Valores absolutos da birrefringência óptica da fase nemática discótica em função da temperatura. Medidas utilizando um refratômetro Abbe  $(\lambda_D = 589,3nm)$  e a birrefringência óptica  $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ . As barras de erro não podem ser observadas, pois estão contidas nos pontos experimentais.

# 4.2.2 - Transição $I_{RE} \rightarrow N_C \rightarrow I$

A existência de uma fase nemática biaxial (N<sub>B</sub>) situada entre fases nemáticas uniaxiais foi comunicada por L.J.Yu e A.Saupe<sup>4</sup> no início da década de 80 em um diagrama de fases marcante da literatura dos cristais líquidos, obtido a partir de misturas ternárias — surfactante, decanol e água deuterada — nas concentrações de interesse. Além da fase biaxial, o referido diagrama prevê a ocorrência, à baixa temperatura, de uma fase isotrópica reentrante (I<sub>RE</sub>), fato este não verificado nos cristais líquidos termotrópicos. As seguintes transições: (a)  $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I$ , (b)  $I_{RE} \rightarrow$   $N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_D \rightarrow I \text{ e (c) } I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C \rightarrow I \text{ são previstas no diagrama.}$ Y.Galerne e colaboradores<sup>5</sup>, ainda na década de 80 para a dada concentração de decanol, refizeram o referido diagrama de fases. As transições de fases acima mencionadas foram caracterizadas nesta nova versão do diagrama em pauta, exceto a seqüência de fases (b). É oportuno salientar, no entanto, que além desta constatação a transição de fase  $I_{RE} \rightarrow N_C \rightarrow I$ , não prevista nos referidos diagramas, foi recentemente identificada em nosso laboratório. Esta seqüência de fases é investigada a seguir via medidas refratométricas, discutidas na seção 4.2.

A figura 4.5 mostra os valores dos índices de refração ordinário/extraordinário em função da temperatura para a seqüência de fases,  $I_{RE} \rightarrow N_C \rightarrow I$ . Observe que, como no caso da fase N<sub>D</sub> situada entre duas fases isotrópicas, os referidos índices de refração convergem para um índice em baixa (alta) temperatura característica óptica de uma fase isotrópica reentrante (isotrópica clássica). A birrefringência óptica nesta fase calamítica,  $\Delta n = n_e - n_o$ , é negativa, caracterizando, portanto uma fase N<sub>C</sub>, em concordância com dados existentes na literatura. O comportamento de  $\Delta n$  em função da temperatura no domínio da fase N<sub>C</sub>, é ilustrado na figura 4.6. Note que, a birrefringência atinge um valor máximo com o aumento de temperatura, a partir da fase I<sub>RE</sub> e depois decresce em direção à fase isotrópica.



Figura 4.5 – Índices de refração ordinário  $(n_{\perp})$  e extraordinário  $(n_{\prime\prime})$  da fase nemática calamítica e das fases isotrópica (I) e isotrópica reentrante (I<sub>RE</sub>) num sistema ternário KL/DeOH/D<sub>2</sub>O, em função da temperatura, onde o valor médio da fase nemática é dado por  $\langle n \rangle = \frac{1}{3}(n_{\prime\prime} + 2n_{\perp})$ . As barras de erro não podem ser observadas, pois estão contidas nos pontos experimentais.



Figura 4.6 – Valores absolutos da birrefringência óptica da fase nemática calamítica em função da temperatura. As barras de erro não podem ser observadas, pois estão contidas nos pontos experimentais. Lembrando que a resolução na medida do índice de refração é de  $2 \times 10^{-4}$ .

# 4.3 - Refratividade Molar

A refratividade molar (R<sub>i</sub>) está relacionada com a polarizabilidade  $\alpha_i$  do meio nemático para uma dada direção de polarização (perpendicular ou paralela), normalizado a uma molécula (ou micela). Trata-se de um parâmetro importante, aqui determinado via equação (2.54.b), nas proximidades da transição I<sub>RE</sub>  $\rightarrow$  N<sub>D</sub>  $\rightarrow$ I, a partir dos dados de índices de refração e densidade. Os gráficos da refratividade molar extraordinária ( $R_{\prime\prime}$ ) e ordinária ( $R_{\perp}$ ) são obtidos em função da temperatura como podemos observar na figura 4.7. Observe que  $R_{\perp}(R_{\prime\prime})$ apresenta um valor mínimo (máximo) correspondente ao valor máximo da birrefringência óptica (Fig. 4.4) e além disso a anisotropia  $\Delta R = R_{\prime\prime} - R_{\perp} = R_e - R_o$  é maior nas proximidades da transição N<sub>D</sub> - I<sub>RE</sub> quando comparado à transição N<sub>D</sub> - I. Este resultado indica que as referidas transições são de naturezas distintas.



Figura 4.7 – Refratividade molar em função da temperatura. M é a massa molecular.

### 4.4 – Parâmetro de ordem

A equação (2.59) associa o parâmetro de ordem orientacional macroscópico Q com os índices de refração ordinário/extraordinário. O parâmetro Q varia entre zero (fase isotrópica) e 1 (fase nemática completamente orientada). Considerando um ponto em particular (birrefringência máxima) para os valores experimentais do índice de refração (figura 4.6) da fase nemática calamítica e utilizando as equações (2.52) e (2.59), calculamos o valor absoluto para a razão  $\Delta \alpha / \langle \alpha \rangle_{\Delta n_{max}} = 0,0085$ . Por outro lado, esta razão também pode ser obtida via

procedimento descrito por Haller<sup>6</sup>. A figura 4.8 mostra o gráfico de  $\log\left(\frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle}S\right)$  em

função do logaritmo da temperatura reduzida  $\log(-\tau)$  onde  $\tau = (T - T_{NI})/T_{NI}$  e  $T_{NI}$ é a temperatura de transição de fase  $N_C \rightarrow I$ . Para a temperatura reduzida  $\tau = -1$ (T = 0K) e considerando a hipótese que a fase N<sub>C</sub> é perfeitamente orientada (Q = 1) no zero absoluto. Tal procedimento nos fornece a equação da reta

$$Y = A + BX$$
  $(Y = \log\left(\frac{\Delta \alpha}{\langle \alpha \rangle}Q\right)$  e  $X = -\log(T - T_{NI})/T_{NI}$ ) com os valores  $A = -1,91896$ 

e B = -0,12328. Neste sentido, determina-se o valor  $\Delta \alpha / \langle \alpha \rangle = 0,01205$  e parâmetro de ordem  $Q_{máx} = 0,73$  num ponto em particular onde a birrefringência é maxima ( $\Delta n_{max}$ ). Este resultado reflete do ponto de vista macroscópico o grau de ordem máxima de configuração de orientação micelar da fase N<sub>C</sub> situada entre fases isotrópicas.



Figura 4.8 – Gráfico log-log dos dados de índice de refração vs temperatura reduzida. A linha sólida corresponde a extrapolação linear descrita no texto.

### 4.5 – Expoente crítico

Nos cristais líquidos nemáticos liotrópicos, medidas de parâmetro de ordem têm revelado a possibilidade das transições nemática discótica (calamítica) – biaxial serem de segunda ordem (ou contínua) e a nemática discótica (calamítica) – isotrópica (isotrópica reentrante), "fracamente" de primeira ordem. Estas transições, do ponto de vista teórico, têm sido descritas na concepção da teoria de campo médio de Landau – de Gennes<sup>7</sup> e tem despertado o interesse de diversos pesquisadores. Em particular, P. Toledano<sup>8</sup> e colaboradores, a partir de considerações sobre estrutura, propriedades de simetria e anisometria de forma

micelar determinaram expoentes críticos que governam as mencionadas transições de fases. Neste contexto, direcionamos esta etapa de investigação do presente trabalho focado no comportamento do parâmetro de ordem macroscópico (birrefringência óptica) nas proximidades das transições de fases nemática discótica (N<sub>D</sub>) – isotrópica reentrante e N<sub>D</sub> – isotrópica, respectivamente.

Podemos relacionar a birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) com o parâmetro de ordem (*S*) da seguinte maneira  $\Delta n = \eta S$ , onde  $\eta$  é uma constante de normalização escolhida de tal maneira que o máximo do parâmetro de ordem corresponde a  $\Delta n = 1$ . Considerando a escala da temperatura reduzida nós normalizamos de maneira que a temperatura de transição  $N_D \rightarrow I_{RE}$  corresponda a temperatura reduzida t = 0 e a temperatura de transição  $N_D \rightarrow I_{RE}$  corresponda a t = 1. Desta forma, utilizando dados extraídos da figura 4.3 *obtemos* o gráfico da birrefringência óptica normalizada em função da temperatura reduzida, o que pode ser observado na figura 4.9.



Figura 4.9 – Birrefringência re-escalada vs temperatura reduzida da fase nemática calamítica, obtido pela equação  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  com dados extraídos da figura 4.3.

Considerando o gráfico contido na figura 4.9 podemos dizer que temos dois pontos críticos, em  $t_{N_D I_{RE}} = 0 - \varepsilon_1$  e  $t_{N_D I} = 1 + \varepsilon_2$  onde  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são pequenos parâmetros que fornecem os valores da temperatura na extrapolação do parâmetro de ordem para S = 0.

Podemos assumir que em torno do ponto crítico o parâmetro de ordem tem um comportamento descrito pela equação (4.1).

$$S = \Delta n = \alpha \left( \left| T - T_c \right| \right)^{\beta} \tag{4.1}$$

Onde  $T_c$  é a temperatura de transição de fase e  $\beta$  o expoente crítico.

Tomando o logaritmo da equação (4.1) temos  $\ln(\Delta n) = \ln(\alpha) + \beta \ln(|T - T_c|)$ . Consequentemente temos em torno do ponto crítico

$$\beta = \frac{\partial \ln(\Delta n)}{\partial \ln(|T - T_c|)}.$$
(4.2)

Podemos notar que a derivada dos logaritmos exclui qualquer dependência de  $\alpha$  (ou  $\eta$ ). Então, no gráfico dos dados experimentais de  $\ln(\Delta n)$  em função dos valores de  $\ln(|T - T_c|)$ , o valor da inclinação da curva (figura 4.10) resultante, na região da  $T_c$ , corresponde ao valor do expoente crítico, dado por:

$$\beta_{1} = \frac{\partial \ln(\Delta n_{N_{D}I_{RE}})}{\partial \ln(|T - T_{N_{D}I_{RE}}|)} \qquad e \qquad \beta_{2} = \frac{\partial \ln(\Delta n_{N_{D}I})}{\partial \ln(|T - T_{N_{D}I}|)} \qquad (4.5.3)$$


Figura 4.10 – logaritmo da birrefringência ( $\Delta n$ ) em função do logaritmo da temperatura reduzida ( $|T - T_c|$ ). Onde  $T_c$  corresponde às temperaturas das transições N<sub>D</sub> $\rightarrow$  I<sub>RE</sub> e N<sub>D</sub> $\rightarrow$  I.

Os melhores ajustes encontrados podem ser vistos na figura 4.10, que são encontrados com  $t_{N_D I_{RE}} = 0$  e  $t_{N_D I} = 1$  para  $\varepsilon_1 = 0,01$  e  $\varepsilon_2 = 0,1$ . Os valores obtidos para os expoentes críticos são  $\beta_1 = 0,18\pm0,01$  e  $\beta_2 = 0,37\pm0,01$  para as respectivas transições de fases  $N_D \rightarrow I_{RE}$  e  $N_D \rightarrow I$ . Nossos resultados indicam que  $N_D \rightarrow I$  é consistente com uma transição de primeira ordem (clássica) e a transição  $N_D \rightarrow I_{RE}$  apresenta característica de segunda ordem<sup>9, 10</sup>.

# 4.6 – Técnica de Varredura-Z

Nesta seção apresentamos os resultados experimentais obtidos nas fases nemáticas uniaxiais via técnica de varredura-Z (Z-scan) na concepção de um modelo de lente térmica<sup>11</sup>. Num primeiro momento, determinamos o índice de refração não-linear (n<sub>2</sub>) à temperatura ambiente (25°C) em uma configuração de orientação paralela e perpendicular ao diretor das respectivas fases nemáticas uniaxiais. Em seguida apresentamos as medidas de difusividade térmica (D) nas referidas fases.

# 4.6.1 - Índice de refração não-linear

As amostras liotrópicas nas fases N<sub>C</sub> e N<sub>D</sub>, respectivamente são inicialmente orientadas com o diretor paralelo (perpendicular) a direção de polarização da luz  $\hat{n} \parallel \vec{E} \quad (\hat{n} \perp \vec{E})$ . A figura 4.11 mostra os resultados obtidos para uma amostra nemática calamítica a temperatura de 25°C, onde temos (a) e (b) medidas de Zscan com resolução espacial e temporal respectivamente com  $\hat{n} \parallel \vec{E}$ . A configuração de orientação  $\hat{n} \perp \vec{E}$  corresponde aos gráficos indicados nas figuras (c) e (d), respectivamente. A linha contínua é o ajuste obtido com o modelo de lente térmica dado pela equação (2.120).



Figura 4.11 – Curvas características de Z-scan para uma amostra nemática calamítica. A linha contínua é o ajuste obtido através do modelo de lente térmica. (a) e (c) Transmitância normalizada em função da posição com o diretor orientado paralelamente ( $\hat{n} \parallel \vec{E}$ ) e perpendicularmente ( $\hat{n} \perp \vec{E}$ ) a direção de polarização da luz incidente. (b) e (d) Transmitância normalizada em função do tempo em suas nas configurações  $\hat{n} \parallel \vec{E}$  e  $\hat{n} \perp \vec{E}$  respectivamente.

Comportamento similar é obtido para a fase nemática discótica (figura 4.12).



Figura 4.12 – Curvas características de Z-scan para uma amostra nemática discótica. A linha contínua é o ajuste obtido através do modelo de lente térmica. (a) e (c) Transmitância normalizada em função da posição com o diretor orientado paralelamente  $(\hat{n} \parallel \vec{E})$  e perpendicularmente  $(\hat{n} \perp \vec{E})$  a direção de polarização da luz incidente. (b) e (d) Transmitância normalizada em função do tempo em suas nas configurações  $\hat{n} \parallel \vec{E}$  e  $\hat{n} \perp \vec{E}$  respectivamente.

A partir de um procedimento de ajuste (equação (2.120)) dos dados experimentais com  $t = 10t_{co}$  calculamos a diferença de fase  $\theta$ . Com a equação (2.121) e considerando a potência do laser (P = 47mW), espessura da amostra (d = 1mm), comprimento de onda do laser ( $\lambda = 532nm$ ), a largura do feixe sobre o foco ( $\omega_0 = 21,5\mu m$ ), o índice de refração linear ( $n_o$ ) e a velocidade da luz no vácuo (c) calculamos o índice de refração não-linear. A birrefringência óptica não-linear ( $\Delta n_2$  =  $n_{2||} - n_{2\perp}$ ) é obtida a partir dos valores destes índices de refração. Estes dados experimentais estão indicados na tabela 4.1 assim como a razão entre os índices  $(n_{2||} / n_{2\perp})$ . Note que  $\Delta n_2$  é positivo (negativo) na fase N<sub>D</sub> (N<sub>C</sub>) em acordo com o sinal da birrefringência óptica linear determinado nas referidas fases.

	θ <sub>  </sub> (10 <sup>-2</sup> )	θ <sub>⊥</sub> (10 <sup>-2</sup> )	10 <sup>-6</sup> (-n <sub>2  </sub> )	10 <sup>-6</sup> (-n <sub>2⊥</sub> )	$\Delta n_2$ (esu)	$n_{2\parallel}/n_{2\perp}$
N <sub>C</sub>	22,61±0,01	17,89±0,01	4,79±0,08	3,80±0,08	-9,93×10 <sup>-7</sup>	1,26
N <sub>D</sub>	11,82±0,01	12,94±0,01	2,50±0,08	2,74±0,08	+2,33×10 <sup>-7</sup>	0,91

Tabela 4.1 – Parâmetros não-lineares obtidos para as fases nemáticas N<sub>C</sub> e N<sub>D</sub>.

# 4.6.2 – Difusividade Térmica

Em cristais líquidos uniaxiais as configurações  $\hat{n} \parallel \vec{E} e \hat{n} \perp \vec{E}$  nos fornecem suas respectivas difusividades  $D_{\parallel} e D_{\perp}^{12}$ . Utilizando o parâmetro  $\theta$  (tabela 4.1) para obter o ajuste nos dados experimentais (equação 2.120) indicados nas figuras 4.11 (b) e (d) e 4.12 (b) e (d) onde se obtém,  $t_{co} = \omega_0^2 / 4D$ , para uma posição fixa ( $z = z_0$ ). Assim, a partir dos valores de  $t_{co} e \omega_0 = 21,5\mu m$ , as difusividades térmicas paralela ( $D_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $D_{\perp}$ ) são calculadas. Os resultados são indicados na tabela 4.2.

Do ponto de vista teórico, consideramos um modelo simples de difusão calor (equação 4.4) para estimar a razão entre as difusividades  $D_{II}/D_{\perp}$ ,

$$\frac{D_{II}}{D_{\perp}} = \frac{\frac{L_{II}}{L_{\perp}} (1+2S) + (2-2S)}{\frac{L_{II}}{L_{\perp}} (1-S) + (2+S)},$$
(4.4)

onde os parâmetros  $L_{\parallel}$  e  $L_{\perp}$  são definidos como as dimensões micelares paralela e perpendicular ao diretor respectivamente, e *S* é o parâmetro de ordem escalar. Utilizando dados da literatura para as referidas fases<sup>13,14,15</sup> e a partir da equação 4.4, determinamos a razão  $D_{\parallel}/D_{\perp}$ . Note que  $D_{\parallel}/D_{\perp} < 1$  para a fase N<sub>D</sub> e  $D_{\parallel}/D_{\perp} > 1$  para a fase N<sub>C</sub>. A razão  $D_{\parallel}/D_{\perp} < 1$  (fase N<sub>D</sub>) é uma contribuição experimental, particular, deste trabalho<sup>16</sup>.

Fase	t <sub>coll</sub> (ms)	<i>t<sub>co⊥</sub> (ms)</i>	$D_{\parallel}(m^2/s)$	$D_{\perp}(m^2/s)$	$D_{\parallel}/D_{\perp}$	$D_{\parallel}/D_{\perp}$
			×10°	×10°	(medido)	(estimado)
N <sub>C</sub>	$2.44\pm0.05$	$2.86\pm0.05$	4,75±0,08	4,03±0,08	1.18	1.27
N <sub>D</sub>	$2.62\pm0.05$	$2.43\pm0.05$	4,40±0,08	4,75±0,08	0.93	0.88

Tabela 4.2 – Parâmetros anisotrópicos (tempo característico e difusividade térmica) determinados para as fases  $N_C$  e  $N_D$ , respectivamente.

4.6.3 – Índice de refração não-linear e difusividade térmica em função da temperatura

Ainda nesta linha de investigação e seguindo o mesmo procedimento experimental adotado via técnica de varredura-Z, apresentamos na figura 4.13 resultados do índice de refração não-linear e difusividade térmica nas proximidades da transição  $(I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I)$ . Os resultados mostram a sensibilidade da referida técnica e observe que os índices de refração não-linear e as difusividades térmicas convergem para um valor nas respectivas fases isotrópicas. Do ponto de vista teórico um modelo mais realístico, particularmente, com relação à difusividade térmica está sendo proposto em colaboração com o Prof.M.Simões (DFI/UEL).



Figura 4.13 – Índice de refração não-linear ( $n_{2\parallel} e n_{2\perp}$ ) e difusividade térmica em função da temperatura ( $D_{\parallel} e D_{\perp}$ ); (a) e (c) próximo à transição  $N_D$ -I<sub>RE</sub>; (b) e (d) transição  $N_D$ -I.

# 4.7 – Referências

- <sup>1</sup> B. Montrucchio, A. Sparavigna and A. Strigazzi, *Liq.Cryst.* **24**, 841 (1998).
- <sup>2</sup> A. R. Sampaio, R. C. Viscovini and A. J. Palangana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **408**, 45 (2004).
- <sup>3</sup> A. Saupe, P. Boonbrahm and L. J. Yu, *J. Chimie Physique* **80**, 7 (1983).
- <sup>4</sup> L.Yu and A.Saupe, Phys.Rev.Lett., **45**, 1000 (1980).
- <sup>5</sup> A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert and Y. Galerne, *J.Phys.Chem.* **89**, 3737 (1985).
- <sup>6</sup> I. Haller, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 103 (1975).
- <sup>7</sup> P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq.Cryst.* **12**, 193 (1972).
- <sup>8</sup> L. T. Thieghi, S. M. Shibli, A. M. Figueiredo Neto, Y. P. Dmitriev, and P. Toledano, *Phys.Rev.Lett.* **80**, 3093 (1998).
- <sup>9</sup> I. Chirotoc, M. Chirotoc, C. Glorieux and J. Thoen, *Liq. Cryst.* **31**, 229 (2004).
- <sup>10</sup> N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes and A. J. Palangana, *Liq. Cryst.* **31**, 347 (2004).
- <sup>11</sup> F.L.S. Cuppo, A.M.F. Neto, S.L. Gómez and P. Palffy-Muhoray, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1342 (2002).
- <sup>12</sup> M. Marineli, F. Mercuri, U. Zammit and F. Scudieri, *Phys. Rev. E* **58**, 5860 (1998).
- <sup>13</sup> Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liébert, *Phys. Rev. A* **31**, 4047 (1985).
- <sup>14</sup> Y. Galerne, J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).
- <sup>15</sup> 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).
- <sup>16</sup> N. M. Kimura, A. de Campos, P. A. Santoro, M. Simoes, S. L. Gómez and A. J. Palangana, *Phys. Lett. A* **370**, 173 (2007).



No presente trabalho estudamos, num primeiro momento, índices de refração ordinário/extraordinário através de um refratômetro de Abbe nas seqüências de fases:  $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I$  e  $I_{RE} \rightarrow N_C \rightarrow I$ . Utilizamos um microscópio óptico de luz polarizada para identificar as referidas fases bem como suas respectivas temperaturas de transição para as fases isotrópicas. A transição  $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow I$  foi também investigada do ponto de vista de processamento de análise digital de texturas. Para tal finalidade uma câmera CCD foi acoplada ao microscópio óptico de luz polarizada. O desvio padrão de cores, determinado para a referida seqüência de fases, possibilitou identificar com precisão os referidos pontos de transição.

Os dados de índices de refração, fundamentados na equação de Vuks, possibilitaram determinar a refratividade molar no domínio da fase  $N_D$  e nas

proximidades de sua respectiva transição para as fases isotrópicas. Este estudo, permitiu ainda, estimar o parâmetro de ordem orientacional macroscópico em um ponto particular onde a birrefringência óptica alcança um valor máximo na seqüência de fases,  $I_{RE} \rightarrow N_C \rightarrow I$ . O expoente crítico que reflete o andamento do parâmetro de ordem macroscópico (birrefringência óptica) foi determinado nas proximidades das transições:  $N_D \rightarrow I_{RE}$  e  $N_D \rightarrow I$ , respectivamente. A natureza de primeira ou segunda ordem foi discutida como conseqüência deste estudo.

Nas medidas ópticas não-lineares utilizamos a técnica de varredura-Z (Z-scan) com resolução temporal. O referido experimento foi totalmente viabilizado em nosso laboratório como parte integrante deste projeto de pesquisa. Este estudo permitiu, através de uma análise detalhada dos resultados experimentais, em amostras nemáticas discótica e calamítica, determinar os índices de refração nãolinear e as difusividades térmicas, e suas respectivas anisotropias. A análise destes resultados mostrou que a fase N<sub>C</sub> (N<sub>D</sub>) apresenta anisotropia no índice de refração não linear negativa (positiva) e anisotropia na difusividade térmica positiva (negativa). O destaque neste estudo refere-se ao resultado da razão entre as difusividades obtido para a fase  $N_D$ . Este importante resultado, fundamentado do ponto de vista teórico em um modelo simples de difusão de calor, relaciona parâmetro de ordem e dimensões micelares. Os referidos parâmetros foram, ainda, determinados nas proximidades das transições:  $N_D \rightarrow I \ e \ N_D \rightarrow I_{RE}$ , respectivamente. Os resultados experimentais mostraram que os mencionados parâmetros anisotrópicos convergem para um valor do índice de refração nãolinear/difusividade térmica nos respectivos pontos de transição para as fases isotrópicas.

Este trabalho não se encerra aqui, ao contrário, abre uma série de perspectivas, particularmente quanto à técnica de varredura-Z. Neste sentido, estender a presente investigação a outros fluidos complexos no campo de energia renovável e/ou engenharia de alimentos, pode ser interessante e oportuno. Do ponto de vista

teórico, um modelo mais realístico que fundamente os resultados de difusividade térmica está ainda em aberto.



# A.1 – Feixe Gaussiano

Conforme mencionado durante a apresentação do trabalho, geralmente empregam-se lasers com feixes gaussianos em técnicas ópticas não-lineares (Varredura-Z e Lente Térmica). Em seguida vamos descrever as equações que exprimem, de forma geral, um feixe no modo TEM<sub>00</sub>.

Partindo da derivação da equação de onda, considerando uma aproximação paraxial<sup>1</sup>, temos uma solução para a propagação de um feixe na direção z, expressa pela equação do feixe gaussiano:

$$E(r,z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} e^{i\varphi\varphi(z)} \exp\left[-\frac{ikr}{2R(z)} - ikz\right] \exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)}\right] e^{i\omega\omega}$$
(A.1)

onde R(z) corresponde ao raio de curvatura da frente de onda do feixe:

$$R(z) = z \left[ 1 + (z_0 / z)^2 \right]$$
(A.2)

e  $\omega(z)$  corresponde ao raio do feixe na posição z:

$$\omega^{2}(z) = \omega_{0}^{2} \left[ 1 + (z/z_{0})^{2} \right]$$
(A.3)

 $z_0$  é o parâmetro confocal (comprimento de Rayleigh) e  $\omega_0$  o raio do feixe na cintura (figura A.1). A relação entre  $z_0$  e  $\omega_0$  é dada por

$$z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \tag{A.4}$$

Onde o termo de fase é dado por

$$\phi(z) = \arctan\left(\frac{z}{z_0}\right) \tag{A.5}$$

A intensidade do feixe gaussiano é proporcional ao quadrado do módulo do campo, sendo dada por

$$I(r,z) = I_0 \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}\right)$$
(A.6)

Onde  $I_0$  corresponde à intensidade máxima, que ocorre no centro da cintura do feixe (r = 0, z = 0). Lembrando que a integral da intensidade é igual a potencia total do feixe, assim temos

$$I_0 = \frac{2P}{\pi\omega_0^2} \tag{A.7}$$

Considerando o raio do feixe  $\omega(z)$  podemos dizer que ele define o ponto onde a amplitude do campo cai de 1/e com relação ao centro do feixe. Quanto à intensidade I(r,z), corresponde a  $1/e^2$  da intensidade no centro do feixe.



Figura A.1 – Região da cintura do feixe, mostrando o diâmetro do feixe 2 $\omega_0$ , o comprimento de Rayleigh  $z_0$  e o diâmetro na posição  $z = z_0$ .

Podemos observar na equação (A.1) o raio do feixe varia com 1/e em relação à distância da cintura do feixe. Para valores de  $z >> z_0$  temos aproximadamente.

$$\omega(z) = \frac{\omega_0}{z_0} z \tag{A.8}$$

Podemos deduzir a partir da equação do raio num ponto distante o ângulo de divergência (ângulo de difração) do feixe visto na figura A.2. Esse ângulo é expresso por

$$\theta = \frac{2\lambda}{\pi\omega_0} \tag{A.9}$$



Figura A.2 – Ângulo de divergência ( $\theta$ ) que indica a dispersão do feixe para  $z \gg z_0$ .

# A.2 – Cintura do feixe $\omega_0$

Na estimativa do parâmetro  $\mathcal{W}_0$  deslocamos um pinhule (fenda) de 25 µm acoplado ao fotodetector, varrendo a região focal, partindo da lente até pontos posteriores a a cintura do feixe, com incremento de 1 mm na distância, para cada ponto a intensidade máxima é obtida formando assim o gráfico que pode ser observado na *figura A.2*.



Figura A.2 – Perfil do laser utilizado nas medidas ópticas. A curva sólida corresponde ao fit gaussiano.

Do ajuste feito nos pontos obtidos (fit gaussiano) encontramos a distância confocal  $z_0$  (largura a meia altura) utilizando a equação  $z_0 = \pi \omega_0 / \lambda$  e sabendo que o comprimento de onda do laser é  $\lambda = 532nm$  encontramos um  $\omega_0 = 21.5 \mu m$ .

# A.3 – Referência

<sup>1</sup> A. E. Siegman, "Lasers" University Science Books (1986).



B.1 – Artigos Publicados e Submetido

Em seguida estão dispostos todos os artigos publicados e submetido resultantes deste trabalho:

[1] A.R. Sampaio, <u>N.M. Kimura</u>, R.C. Viscovini, P.R.G. Fernandes and A.J. Palangana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **422**, 327 (2004).

[2] N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes and A.J. Palangana, *Liq. Cryst.* **31**, 347 (2004).

[3] M. Simões, F.S. Alves, K. E. Yamaguti, P.A. Santoro, <u>N.M. Kimura</u> and A.J. Palangana, *Liq. Cryst.* **33**, 99 (2006).

[4] <u>N.M. Kimura</u>, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, R.C. Viscovini, S.L. Gómez and A.J. Palangana *Phys. Rev. E*, **74** 062701 (2006).

[5] <u>N.M. Kimura</u>, A. de Campos, P.A. Santoro, M. Simoes, S.L. Gómez and A.J. Palangana, *Phys. Lett. A*, **370**, 173 (2007).

[6] W.S. Braga, <u>N.M. Kimura</u>, D.D. Luders, A.R. Sampaio, P.A. Santoro and A.J. Palangana, *Eur. Phys. J. E*, **24**, 247 (2007).

[7] <u>N.M. Kimura</u>, P.A. Santoro, S. L. Gómez and A.J. Palangana, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst* (2007) Submetido.

Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 422, pp. 57/[327]–63/[333], 2004 Copyright © Taylor & Francis Inc. ISSN: 1542-1406 print/1563-5287 online DOI: 10.1080/15421400490502021



# DIGITAL IMAGE PROCESSING STUDY OF A REENTRANT ISOTROPIC-DISCOTIC NEMATIC PHASE TRANSITION

A. R. Sampaio, N. M. Kimura, R. C. Viscovini, P. R. G. Fernandes, and A. J. Palangana

Departamentos de Física e Ciências, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá (PR), Brazil

The structural change in the discotic nematic textures is investigated, by means of digital image processing, near the reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) – discotic nematic ( $N_D$ ) – isotropic (I) phase transitions in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ . The  $N_D$  phase is characterized by extraordinary and ordinary refractive index measurements and discussed in terms of the mean square deviation parameter determined through a statistical method for the image data detected by the CCD camera.

Keywords: digital image processing; discotic nematic; reentrant isotropic

# INTRODUCTION

The application of the digital image processing method is relevant not only from the fundamental point in scientific research but also for technological interest. In the field of liquid crystals [1], this investigation method has been employed, particularly, in thermotropic [2,3] systems to investigate topological texture configurations near the phase transitions. Recently it was applied in the evaluation of the change of the image frame textures near the uniaxial and biaxial nematic phase transitions in lyotropic liquid crystals [4]. These systems [5] are complex fluids formed by mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under convenient temperature and concentration conditions. The basic units of the lyotropic systems are anisotropic micelles [6]. In the temperature-concentration

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR) and CNPq (PADCT) for the financial support.

Address correspondence to R. C. Viscovini, Departamentos de Física e Ciências, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Maringá, 87020-900, Brazil.

57/[327]

## 58/[328]

## A. R. Sampaio et al.

phase diagram, two uniaxial and one biaxial nematic phases have been observed [7]. The uniaxial nematic phases have been shown to be prolate (calamitic  $N_C$ ) and oblate (discotic  $N_D$ ) micellar aggregates dispersed in water [6]. The biaxial nematic phase ( $N_B$ ) appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. Therefore, the existence of this biaxial nematic lyotropic phase has been questioned in the literature [8]. This phase diagram, studied by Yu and Saupe [7], shows for a particular choice of temperature and concentration conditions for the ternary system potassium laurate, 1-decanol and  $D_2O$ , the occurrence of a sequence of phase transitions: reentrant isotropic  $\leftrightarrow$  discotic nematic  $\leftrightarrow$ isotropic.

Extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  refractive indices, near the  $I_{RE} - N_D$  and  $N_D - I$  phase transitions, are determined as a function of the temperature through an Abbe refractometer [9–11] to characterize the discotic nematic domain and its transitions to the isotropic phases. It is important to mention that the schlieren texture is not stable in discotic nematic phase. This texture changes slowly to the pseudoisotropic schlieren. The dynamic of the texture configuration in  $N_D$  range, using a colour CCD digital camera coupled to a polarizing microscope, is investigated in this work.

## **FUNDAMENTALS**

The method of digital image processing discussed in this paper was originally applied to the termotropic liquid crystals by B. Montrucchio *et al.* [2,3]. In our case, the discotic nematic textures detected by the CCD camera is directly stored in a file driven by an IBM-PC compatible computer with a resolution of  $640 \times 480$  pixels and a Delphi-program was utilized to analyze these image frames [4]. In this way, it is convenient to consider the 2-dimensional function b(x, y), that represents the 24 bits true colour pixel, with ranges from 0 to 255 in red, green or blue colours. The green colour have been showed to be most sensitive [4] for the lyotropic nematic textures. The average statistical directional moments  $M_0^i(x, y)$  and  $M_k^i(x, y)$  of the image frame are defined by [2]:

$$M_{0}^{i}(x,y) = \frac{1}{l_{0i}} \int_{0}^{l_{0i}} b(x+r\sin\theta_{i}, y+r\cos\theta_{i})dr, \qquad (1)$$

$$M_{k}^{i}(x,y) = \frac{1}{l_{ki}} \int_{0}^{s_{k}} \left[ b(x+r\sin\theta_{i}, y+r\cos\theta_{i}) - M_{0}^{i}(x,y) \right]^{k} dr, \qquad (2)$$

where k is the moment order, r is the radial distance from an arbitrary point P(x, y) of the tone b(x, y), along the eight radial directions at 45 degrees

### Digital Image Processing Study

59/[329]

from each other,  $\theta_i$  is the angle formed by the *i*-direction with the *y*-axis and  $l_{0i}$  and  $l_{ki}$  are local coherence lengths of the image frame [2,3]. These local coherence lengths are defined as the radial distances from point P(x, y)at which the values of the directional moments given by Eqs. (1) and (2) saturate within a confidence level ( $\delta$ ). The parameters  $l_{0i}$  and  $l_{ki}$  are obtained taking in account the major natural number that satisfy the following condition:  $|M_k^i(x,y) - M_0^i(x,y)| \leq \delta M_0^i(x,y)$ , with  $\delta = 5\%$ . In this paper, we compute the mean square deviation ( $\sigma$ ) of the mean values of the  $l_{0i}$  and of  $l_{ki}$ , in 640 × 480 squared pixels, with second moment order (k = 2), for eight radial directions ( $i = 1, \ldots, 8$ ). Note that each pixel has 8 immediate neighbor pixels [4]. Further details about of the method of image processing, studied in this work, are given in Refs. [2,3].

The lyotropic mixture investigated in this work was prepared with the following concentrations in weight percent: potassium laurate (KL:24.80), decanol (DeOH:6.24) and D<sub>2</sub>O(68.96). KL was synthesized from lauric acid (Sigma) via neutralization with potassium hydroxide (Merck) and was further purified by recrystallization with hot ethanol (Merck) several times in the laboratory, DeOH and  $D_2O$  (>99% purity from Aldrich). The phase sequence, determined by optical microscopy and refractive index measurements, is reentrant isotropic  $(I_{RE})$  up to 13.3°C, discotic nematic  $(N_D)$  from 13.3°C to 33.3°C, and isotropic (I) again above 33.3°C. Temperature dependences of extraordinary and ordinary refractive indices, near the  $I_{RE}$ - $N_D$  and  $N_D$ -I phase transitions, were performed through an Abbe refractometer [9,10]. The nematic sample is encapsulated in sealed planar microslides with 0.2 mm of light path from Vitro Dynamics. The laboratory frame axes are defined with the boundary surfaces parallel to the 1-2 plane and 3 is the axis normal to the biggest surface of the microslide. The optical investigation was carried out using a Sony colour CCD digital camera connected to a Leica polarizing microscope. The sample, not aligned, is placed in a hot stage (MK200) device. The sample temperature was controlled by a Heto circulating temperature bath stable within 0.01 K. The optical measurements were performed only when the temperature of the sample was stabilized to better than 0.1°C. A heating (cooling) rate of  $\sim 0.8 \,\mathrm{mKs^{-1}}$  was used during the acquisition of the experimental image frames.

## RESULTS AND DISCUSSION

The extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  refractive indices as function of temperature, near the  $I_{RE} - N_D$  and  $N_D - I$  phase transitions, are presented in Figure 1. Full starts in this figure represent the values of  $\langle n \rangle$  where  $\langle n^2 \rangle = (n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2)/3$  is the averaged value of the refractive index in the



**FIGURE 1** Extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  refractive indices vs temperature of KL system, for sodium D line (589.3 nm).  $I_{RE}$ ,  $N_D$  and I are the isotropic reentrant, discotic nematic and isotropic phases, respectively.

discotic nematic phase. Note that the optical birefringence  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  is positive [12] in the discotic nematic phase and both refractive indices, as a function of temperature, trend to one index in the reentrant isotropic and isotropic phases. This result confirms the existence of the discotic nematic phase between the two isotropic phases in accordance to the phase diagrams reported in the literature [7,13].

The schlieren texture, characteristic of the nematic phase, is not stable in  $N_D$  phase. It transforms gradually, after the transition  $I_{RE} - N_D$  is completed, to a pseudoisotropic texture [14] as exhibited in Figure 2. The surface alignment, induced only by the boundary conditions, of  $N_D$  phase is perpendicular to the biggest surface of the microslide. In this way, the discotic micelles tend to get an orientation partially homeotropic that dis appear at  $N_D - I$  phase transition. The textures of this phase sequence,  $I_{RE} - N_D - I$  phase transition, will be discussed here via digital image processing method.

Figure 3 shows the mean square deviation ( $\sigma$ ) as a function of temperature near the  $I_{RE} - N_D - I$  phase transitions for the heating cycle. The black texture, in  $I_{RE}$  phase, turns to the schlieren texture at  $I_{RE} - N_D$  phase

#### Digital Image Processing Study

61/[331]



**FIGURE 2** Lyotropic discotic nematic textures observed at the polarizing microscope along the 3 axis between crossed polarizers, magnification  $\times 50$ : (a) heating at 13.6°C; (b) heating at 18.5°C, where the mean square deviation ( $\sigma$ ) reaches the maximum value; (c) cooling at 33.0°C, and (d) cooling at 27.5°C, where  $\sigma$  also reaches the maximum value.

#### find of array y

transition (see Fig. 2a). In this case,  $\sigma$  increases and becomes maximum at around 18.5°C where the schlieren texture, at  $I_{RE} - N_D$  phase transition, is transformed into a pseudoisotropic schlieren texture with the appearance of bright irregular and black domains. From this point, in the range of  $N_D$  phase, the partial homeotropic orientation of the micelles increases, followed by a decrease of  $\sigma$  until the  $N_D - I$  phase transition. This fact reflects the transition between pseudoisotropic schlieren and black textures. On the other hand, the optical measurements were also performed for cooling near the  $I - N_D - I_{RE}$  phase transitions (see Figs. 2c and 2d). The data of  $\sigma$ , as a function of temperature, are shown in Figure 3. Again  $\sigma$  increases, near the  $I - N_D$  phase transition, with the appearance of pseudoisotropic schlieren texture and reaches a maximum value at about 27.5°C. In addition, as expected,  $\sigma$  decreases as temperature decreases towards the



**FIGURE 3** Temperature dependence on mean square deviation ( $\sigma$ ) in KL/DeOH/ D<sub>2</sub>O system. I<sub>RE</sub>, N<sub>D</sub> and I phases, respectively.

 $N_D - I_{RE}$  phase transition. Note that the  $I - N_D - I_{RE}$  phase transitions are identified with the minimum values of  $\sigma$  determined in each phase transition [4]. Conversely, our results show yet a shift in the position of the maxima of  $\sigma$ , in the range of  $N_D$  phase, obtained during heating and cooling cycles. However, the magnitude of  $\sigma$  is approximately the same in both cycles as indicated in Figure 3. This result is agree with the changes in the partial homeotropic configuration of the director in the pseudoisotropic schlieren texture, induced by the boundary conditions, verified through optical microscopy (see Figs. 2b and 2d). To the best of our knowledge, there is no a study regarding this pseudoisotropic schlieren texture in a reentrant isotropic – discotic nematic lyotropic in literature.

In conclusion, the optical investigations of the topological configuration of lyotropic discotic nematic texture near the  $I_{RE} - N_D - I$  phase transitions were carried out. The results presented here are consistent with the phase diagram proposed by several authors [7,13] and confirms the occurrence of a reentrant isotropic phase. The digital image processing method utilized in this work is sensitive and efficient enough to detect small changes in the dynamics of discotic nematic texture. It can be an

## Digital Image Processing Study

63/[333]

important technique to investigate phase diagrams of lyotropics and their interfaces with biological systems.

## REFERENCES

- de Gennes, P. G. & Prost, J. (1993). The Physics of Liquid Crystals, (Clarendon Press, Oxford, 2nd ed.).
- [2] Montrucchio, B., Sparavigna, A., & Strigazzi, A. (1998). Liq. Cryst., 24, 841.
- [3] Montrucchio, B., Sparavigna, A., Torgova, S., & Strigazzi, A. (1998). Liq. Cryst., 25, 613.
- [4] Sampaio, A. R., Viscovini, R. C., & Palangana, A. J. (2004). Mol. Cryst. Liq. Cryst., To appear.
- [5] Lawson, K. D. & Flautt, T. J. (1967). J. Am. Chem. Soc., 89, 5489.
- [6] Hendrikx, Y., Charvolin, J., Rawiso, M., & Holmes, M. C. (1983). J. Phys. Chem., 87, 3991.
- [7] Yu, L. J. & Saupe, A. (1980). Phys. Rev. Lett., 45, 1000.
- [8] Berejnov, V., Cabuil, V., Perzynski, R., & Raikher, Yu. (1998). J. Phys. Chem., B102, 7132.
- [9] Pinto, A. V. A. & Barbosa, A. A. (1998). Mol. Cryst. Liq. Cryst., 309, 45.
- [10] Santoro, P. A., Pereira, J. R. D., & Palangana, A. J. (2002). Phys. Rev. E, 65, 057602.
- [11] Kimura, N. M., Santoro, P. A., Fernandes, P. R. G. & Palangana, A. J. (2004). Liq. Cryst., To appear.
- [12] Galerne, Y., Figueiredo Neto, A. M., & Liebért, L. (1985). Phys. Rev. A, 31, 4047.
- [13] Galerne, Y., Figueiredo Neto, A. M., Liebért, L., & Galerne, Y. (1985). J. Chem., 89, 3737.
- [14] Saupe, A., Boonbrahm, P., & Yu, L. J. (1983). Journal de Chimie Physique, 80, 7.

# Reentrant isotropic-discotic nematic lyotropic phase transition: a refractive index study

N. M. KIMURA, P. A. SANTORO, P. R. G. FERNANDES and A. J. PALANGANA\*

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

(Received 22 July 2003; in final form 28 October 2003; accepted 10 November 2003)

In this work the temperature dependence of the extraordinary/ordinary refractive indices and the optical birefringence are determined near the reentrant isotropic–discotic nematic–isotropic phase transitions for a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ . These parameters are related to the extraordinary/ordinary molar refractivity through Vuks's equation and discussed in terms of structural changes in the micellar configuration at the transitions.

## 1. Introduction

Lyotropic liquid crystals are formed by mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under the appropriate temperature and concentration conditions. The basic units of these systems are anisotropic micelles, and several lyotropic phases have been investigated [1-5]. In the temperatureconcentration phase diagram for the ternary system potassium laurate, 1- decanol and D<sub>2</sub>O, studied by Yu and Saupe [3], two uniaxial and one biaxial nematic phases were observed. The uniaxial nematic phases are known as calamitic (N<sub>C</sub>) and discotic (N<sub>D</sub>), depending on their optical and diamagnetic anisotropy [5]. The  $N_{C}$  ( $N_{D}$ ) nematic lyotropic phases exhibit negative (positive) optical and positive (negative) diamagnetic anisotropies. The biaxial nematic phase  $(N_B)$  appears to be an intermediate phase appearing at the border between the two uniaxial nematic phases. However, the existence of this biaxial nematic lyotropic phase remains an open question [6]. For particular concentrations of the three components the phase diagram [3] also contains the phase sequence: reentrant isotropic (I<sub>RE</sub>)–N<sub>D</sub>–isotropic (I). In lyotropic liquid crystals the extraordinary  $(n_e)$  and ordinary  $(n_o)$  refractive indices have been the focus of few investigations. Thus in this paper these refractive indices are determined as a function of temperature near I<sub>RE</sub>-N<sub>D</sub>-I phase transitions, using the refractometry technique. The optical birefringence  $\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , a relevant macroscopic order parameter, is also determined as a

Taylor & Francis

Taylor & Francis Group

## 2. Experimental

The lyotropic mixture investigated in this work was prepared with the following concentrations (weight percent): potassium laurate (KL: 24.80), decanol (DeOH: 6.24) and (D<sub>2</sub>O: 68.96). The phase sequence, determined by optical measurements, is reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) up to 12.1°C, discotic nematic ( $N_D$ ) from 12.1 to 36.3°C, and isotropic (I) above 36.3°C. Extraordinary and ordinary refractive index measurements, near the IRE-ND and ND-I phase transitions, were performed using an Abbe refractometer (Atago-3T) with an accuracy of  $2 \times 10^{-4}$ , and sample temperature control was stable to 0.01 K. The nematic sample was prepared in sealed planar glass cells  $(n_g = 1.523)$  from Hellma with 1.0 mm of light path. The xy-plane of the sample is defined with the x(y) axis parallel to the length (width) of the cells. Homeotropic alignment of the sample, at room temperature, was produced by a magnetic field of 10kG parallel to the x-axis of the laboratory frame combined with rotations of the sample around an axis perpendicular to the magnetic field (z-axis). On achieving a good homeotropic alignment, the nematic sample was removed from the electromagnet and placed on the Abbe refractometer [8, 9]. We used Canada balsam (n=1.537) as the optical coupling and the sodium D

Liquid Crystals ISSN 0267-8292 print/ISSN 1366-5855 online © 2004 Taylor & Francis Ltd http://www.tandf.co.uk/journals

DOI: 10.1080/02678290310001655221

function of temperature near these phase transitions. These parameters are related to the extraordinary/ ordinary molar refractivity through Vuks's equation [7]. The existence of the reentrant isotropic phase is verified by our experimental data and discussed in terms of a thermal variation of the micellar shape anisotropy.

<sup>\*</sup>Author for correspondence; e-mail: palanga@dfi.uem.br

348



Figure 1. Extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  refractive indices vs temperature for the KL system, for the sodium D line ( $\lambda = 589.3$  nm).

line ( $\lambda = 589.3$  nm). In this experiment  $n_e(n_o) < n_g < n$ . The refractive index measurements using this refractometer are based on the internal reflection of light at the interface between the nematic sample and the surface of an optical glass prism. An optical polarizer was coupled to the Abbe refractometer in order to obtain the extraordinary and ordinary refractive index measurements.

## 3. Results and discussion

Figure 1 shows the extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  refractive indices as a function of temperature near the I<sub>RE</sub>-N<sub>D</sub> and N<sub>D</sub>-I phase transitions and in the

range of the discotic nematic phase. Note that from figure 1, near the I<sub>RE</sub>-N<sub>D</sub> phase transition,  $n_{\parallel}(n_{\perp})$ decreases (increases) when the temperature decreases and, in the IRE phase, just one refractive index was determined. This confirms the existence of the reentrant isotropic phase in accordance with the phase diagram proposed by Yu and Saupe [3, 10]. On the other hand, near the N<sub>D</sub>-I phase transition, when the temperature increases  $n_{\parallel}(n_{\perp})$  decreases (increases). In the isotropic phase the extraordinary and ordinary refractive indices become a single refractive index. Filled stars in figure 1 represent the average value of the refractive index,  $\langle n \rangle$ , obtained [11] from the relationship  $\langle n^2 \rangle = \left( n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2 \right) / 3$ , in the discotic nematic phase. Figure 2 shows a detailed plot of the extraordinary

and ordinary refractive indices in the vicinities of the  $I_{RE}-N_D-I$  phase transitions. To our knowledge, there are no previous measurements of the  $n_{\parallel}$  and  $n_{\perp}$  refractive indices for this phase sequence shown by this lyotropic mixture. Recently, we reported [9] the use of the same technique for the measurement of the extraordinary and ordinary refractive indices, in a similar lyotropic mixture, near the  $I_{RE}$ -calamitic nematic ( $N_C$ )–I phase transition. From the extraordinary and ordinary refractive indices one obtains the optical birefringence  $\Delta n$ , which is positive in this discotic nematic phase and negative in the calamitic nematic phase [9].

In this sense, our experimental results when compared with the figure 1 shown in [9] reflect this fact by means of an inversion by symmetry in the behaviour of the refractive indices. The experimental values of  $\Delta n$  as a function of temperature in the N<sub>D</sub> phase of the



Figure 2. Extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  refractive indices of the KL system vs temperature: (a) near the I<sub>RE</sub>-N<sub>D</sub> phase transition; (b) near the N<sub>D</sub>-I phase transition.



Figure 3. Birefringence ( $\Delta n$ ) as a function of temperature for the KL system in the discotic nematic phase.

KL lyotropic mixture are plotted in figure 3. We note that near the  $I_{RE}-N_D$  phase transition  $\Delta n$ increases in value, has a maximum value at around 19.0°C and subsequently decreases as the temperature increases. A similar result for  $\Delta n$ , for this lyotropic mixture, was obtained using a laser conoscopy technique [12].

By using Vuks's equation  $R_i/v = (n_i^2 - 1)/(\langle n^2 \rangle + 2)$ , relating the microscopic structures [7, 13] (molar refractivity  $R_i$  and molar volume v) of liquid crystal molecules to the macroscopic parameter (refractive index  $n_i$ ) we obtain [14]

$$R_i = \left(n_i^2 - 1\right) / \left(\langle n^2 \rangle + 2\right) (M/\rho) \tag{1}$$

where  $n_i$  is the  $n_{\parallel(\perp)}$  extraordinary (ordinary) refractive index,  $\langle n^2 \rangle = \left( n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2 \right) / 3$  is the average value of the refractive index in the nematic phase, Mis the molecular mass and  $\rho$  the density. Density measurements in the N<sub>D</sub> phase and near the I<sub>RE</sub>-N<sub>D</sub> and N<sub>D</sub>-I phase transitions were made, with an accuracy of  $5 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ , using an Anton Paar instrument (densimeter) [15] consisting of a microcell (DMA-602HT) and a processing unit (DMA-60). The sample temperature was controlled by a Heto CB8-30E/DT circulating temperature bath, ensuring that the temperature readings were stable to 0.01 K.

Density values, as a function of temperature near the I<sub>RE</sub>-N<sub>D</sub> and N<sub>D</sub>-I phase transitions, are shown in figure 4. Note that the density decreases as temperature increases. Furthermore, a very small change in the density value was observed around the phase transitions. Similar results were observed in other lyotropic mixtures [16, 17]. Taking into account the experimental values of the parameters  $n_i^2$ ,  $\langle n^2 \rangle$  and  $\rho$ , equation (1) yields the temperature dependence of the extraordinary (ordinary) refractivity,  $R_{\parallel}(R_{\perp})$ , per molecular mass. These results, near the  $I_{RE}$ -N<sub>D</sub> and N<sub>D</sub>-I phase transitions, are shown in figure 5. The ordinary (extraordinary) molar refractivity has a minimum (maximum) near the temperature that the optical birefringence reaches a maximum value (see figure 3), and the difference between  $R_{\parallel}$  and  $R_{\perp}$  near the I<sub>RE</sub>-N<sub>D</sub>



Figure 4. Density vs temperature for the KL system: (a) near the  $I_{RE}$ -N<sub>D</sub> phase transition; (b) near the N<sub>D</sub>-I phase transition. The solid line is a guide to the eye.



Figure 5. Extraordinary  $(R_{\parallel})$  and ordinary  $(R_{\perp})$  molar refractivity per molecular mass vs temperature of the KL system. The solid line is a guide to the eye.

phase transition is greater than that in the vicinity of the  $N_D$ -I transition.

It is important to note that the molar refractivity [14]  $R_i$  is associated with the mean polarizability  $\alpha_i$  of the micelles. Thus, the behaviour of the molar refractivity determined at each phase transition by our experimental data may be attributed to structural changes in the micellar configuration at the transitions. In fact, this result is consistent with X-ray diffraction experiments showing a micellar shape change near the I<sub>RE</sub>-N<sub>D</sub> and N<sub>D</sub>-I phase transitions in a similar lyotropic mixture [12]. From a theoretical point of view, this reentrant isotropic-discotic nematic phase transition has been attributed to the temperature-dependent interaction associated with the thermal variation in the shape anisotropy of the micelles [18]. Furthermore, the study of the order parameter using mean-field theory [19] in the vicinity of these phase transitions could now be of considerable interest, given our experimental results.

In summary, we have performed a refractive index study near the  $I_{RE}$ - $N_D$  and  $N_D$ -I phase transitions of a lyotropic discotic nematic phase. The experimental results agree with the phase diagram proposed by Yu and Saupe [3] and confirm the existence of the reentrant isotropic phase. The transitions are marked by changes in the temperature dependence of the molar refractivity, indicating that a possible variation of the micellar structures takes place at the phase transitions [20]. Experiments concerning the biaxial nematic phase ( $N_B$ ) are more critical, since this phase has three refractive indices.

We are grateful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR) and CNPq (PADCT) for financial support.

## References

- [1] LAWSON, K. D., and FLAUTT, T. J., 1967, J. Am. chem. Soc., 89, 5490.
- [2] RADLEY, K., REEVES, L. W., and TRACEY, A. S., 1976, *J. phys. Chem.*, **80**, 174.
- [3] YU, L. J., and SAUPE, A., 1980, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1000.
- [4] FORREST, B. J., and REEVES, L. W., 1981, *Chem. Rev.*, **1**, 1.
- [5] HENDRIKX, Y., CHARVOLIN, J., RAWISO, M., and HOLMES, M. C., 1983, J. phys. Chem., 87, 3991.
- [6] BEREJNOV, V., CABUIL, V., PERZYNSKI, R., and RAIKHER, Y., 1998, J. phys. Chem., **B102**, 7132.
- [7] VUKS, M. F., 1966, Opt. Spectrosc., 60, 644.
- [8] PINTO, A. V. A., and BARBOSA, A. A., 1998, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **309**, 45.
- [9] SANTORO, P. A., PEREIRA, J. R. D., and PALANGANA, A. J., 2002, *Phys. Rev. E*, 65, 057602.
- [10] FIGUEIREDO NETO, A. M., LIÉBERT, L., and GALERNE, Y., 1985, J. phys. Chem., 89, 3737.
- [11] HALLER, I., HUGGINS, H. A., and FREISER, M. J., 1972, Mol. Cryst. liq. Cryst., 16, 53.
- [12] GALERNE, Y., FIGUEIREDO NETO, A. M., and LIÉBERT, L., 1985, *Phys. Rev. A*, **31**, 4047.
- [13] WU, S. T., 1986, Phys. Rev. A, 33, 1270.
- [14] BORN, M., and WOLF, E., 1975, *Principles of Optics*, 2nd Edn, (New York: Pergamon Press).
- [15] BARBOSA, A. A., and PALANGANA, A. J., 1997, Phys. Rev. E, 56, 2295.
- [16] SANTORO, P. A., PEREIRA, J. R. D., and PALANGANA, A. J., 2002, Mol. Cryst. liq. Cryst., 375, 387.
- [17] BARBOSA, A. A., and PINTO, A. V. A., 1993, J. chem. Phys., 98, 8345.
- [18] DE OLIVEIRA, M. J., and FIGUEIREDO NETO, A. M., 1986, Phys. Rev. A, 34, 3481.
- [19] GALERNE, Y., and MARCEROU, J. P., 1983, Phys. Rev. Lett., 51, 2109.
- [20] PHOTINOS, P., and SAUPE, A., 1989, J. chem. Phys., 90, 5011.

# Reentrant isotropic – discotic nematic phase transition: a critical exponent study

M. SIMÕES<sup>†</sup>, F. S. ALVES<sup>†</sup>, K. E. YAMAGUTI<sup>†</sup>, P. A. SANTORO<sup>\*</sup><sup>‡</sup>, N. M. KIMURA<sup>‡</sup> and A. J. PALANGANA<sup>‡</sup>

†Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 - Londrina, Paraná, Brazil

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá Avenida Colombo, 5790 - 87020-900 - Maringá, Paraná, Brazil

(Received 5 May 2005; in final form 5 August 2005; accepted 1 September 2005)

In this work the critical exponents associated with the behavior of the macroscopic orientational order parameter are determined near the reentrant isotropic ( $I_{RE}$ )-discotic nematic ( $N_D$ ) and  $N_D$ -isotropic (I) phase transitions in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$  by measurement of optical birefringence. The critical exponents found indicate that the low temperature  $N_D$ -I<sub>RE</sub> phase transition is quasi-continuous, having a critical exponent,  $\beta_1 \sim 0.17$ , which is markedly different from that found at the classical  $N_D$ -I phase transition,  $\beta_2 \sim 0.38$ . The results are discussed and compared with others obtained with different lyotropic mixtures.

## 1. Introduction

Through the years, the multiplicity of phases found in liquid crystal materials has astonished researchers [1]. The physical richness of these materials makes them ideal for the study of phase transitions: they exhibit continuous and non-continuous phase transitions and even apparent contradictory behavior may be observed in the sequence of their phases. For example, in the socalled reentrant phases, thermodynamic phases apparently more symmetric are created as the temperature is reduced, suggesting the violation of one of the basic laws of nature: that a decrease in temperature should be followed by a decrease in entropy, not by an increase. The pioneering work of Cladis [2], using a mixture of HBAB and CBOOA, showed that a smectic A phase can revert to a nematic phase with the reduction of temperature, and vice versa. Since then, further examples of such unexpected behavior have been reported. In the history of the lyotropic materials, the work of Yu and Saupe [3] became a landmark. Using the lyotropic mixture potassium laurate (KL)/decanol (DeOH)/D<sub>2</sub>O, they discovered the biaxial phase and, in addition, found a nematic phase bordered by two isotropic phases-the usual isotropic phase when the temperature was increased, and a remarkable reentrant isotropic phase when the temperature was reduced.

In this context, some microscopic models have been introduced to explain this unexpected behavior [4, 5]. Today, it seems well established that the mechanism responsible for the reentrant phases is the change in shape of the lyotropic micelles [6–8]. With the reduction of temperature the micellar shape loses its anisotropy, until there insufficient is to sustain an orientated state. The main aim of this work is to perform an experimental study of the critical exponents associated with these transitions when the micelles of the lyotropic mixture have discotic shape. If the change of shape is the mechanism responsible for the occurrence of reentrant phases, there is no reason to believe that such phase transition would have the same thermodynamic properties as observed at high temperatures.

Taylor & Francis

Taylor & Francis Grou

## 2. Fundamentals

The loss of orientational order through the Brownian rotational vibration of the anisotropic micelle is the mechanism driving the high temperature, and classical, nematic–isotropic (N–I) phase transition [9]. Otherwise, at the nematic–reentrant isotropic (N–I<sub>RE</sub>) phase transition it is the micellar anisotropy that is lost. So there is no reason to believe that these two phase transitions are exactly the same. A set of experimental data has suggested that the critical exponents associated with the order of these two phase transitions (continuous or non-continuous) are not the same. To our

ISSN 0267-8292 print/ISSN 1366-5855 online © 2006 Taylor & Francis http://www.tandf.co.uk/journals DOI: 10.1080/02678290500371368

<sup>\*</sup>Corresponding author. Email: psantoro@dfi.uem.br

Liquid Crystals

knowledge, the first observation concerning the nature of the discontinuity associated with the N-IRE phase transition was made by McClymer, Oxborrow and Keyes [10]. They have found that for this transition the associated extrapolated temperature assumes a so small value that the transition in the lower isotropic phase comes much closer to being second order. As the existence (or non-existence) of a discontinuity at a phase transition may reflect the discontinuity (or continuity) of the symmetries of the phases under transformation, the fact that N-I<sub>RE</sub> phase transition is continuous (or very close to it) reveals that the symmetries of the reentrant isotropic and nematic phases are interchangeable without abrupt energy changes [9]. Interestingly enough, this is not observed at the classical N-I transition where, even when presenting a small latent heat, the transition occurs with a clear discontinuity. Moreover, recently it has been shown that for calamitic nematic (N<sub>C</sub>)-I<sub>RE</sub> and N<sub>C</sub>-I transitions the critical exponents associated with the temperature dependence of the order parameter is markedly different when these two phase transitions are compared [11]. In particular, when it is assumed that around the critical points the order parameter has a behavior of the form

$$S_2 = a(|T - T_c|)^{\beta} \tag{1}$$

it is found that around the N<sub>C</sub>-I<sub>RE</sub> phase transition the exponent  $\beta$  assumes the value  $\beta_1 = 0.16 \pm 0.01$ , while around the N<sub>C</sub>-I transition, it assumes the value  $\beta_2 = 0.36 \pm 0.06$ . As these differences, in the order and the associated critical exponents of the phase transitions, are clearly related to differences in their microscopic nature and, moreover, the N<sub>C</sub>-I<sub>RE</sub> phase transition is associated with the change in shape of the micellar structure, it becomes very relevant to study the values of these physical quantities when the change in shape does not involve calamitic structures, but discotic ones. If the obtained results agree with the previous result, we would conclude that they would be characteristic of the N-IRE transition, not being a particular result. This work reports measurements that point to this conclusion.

## 3. Results and discussion

The details of the experimental procedure used to obtain the data that will be analysed in this work have been published previously [12], and only a resume is presented here. The lyotropic mixture was prepared with the following concentrations in weight percent: potassium laurate (KL:24.80), decanol (DeOH:6.24) and deuterium oxide (D<sub>2</sub>O:68.96). The phase sequence,

determined by optical measurements, is reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) up to 12.1°C, discotic nematic ( $N_D$ ) from 12.1 to 36.3°C, and isotropic (I) again, above 36.3°C. Extraordinary and ordinary refractive index measurements were performed through an Abbe refractometer (Atago-3T) with an accuracy of  $2 \times 10^{-4}$ , and sample temperature control was stable within 0.01 K. The procedure for refractive index measurements is based on the internal reflection of light at an interface between the nematic sample and the surface of an optical glass prism. An optical polarizer was coupled to the Abbe refractometer to obtain the extraordinary and ordinary refractive index measurements. Figure 1 shows the extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  refractive indices versus temperature in the range of the N<sub>D</sub> phase, including the N<sub>D</sub>-I<sub>RE</sub> and N<sub>D</sub>-I phase transition regions. From the extraordinary and ordinary refractive indices one obtains the optical birefringence,  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , which is positive in this discotic nematic phase and negative in the calamitic nematic phase [13].

The optical birefringence  $\Delta n$  provides a macroscopic measurement of the uniaxial anisotropy of the sample and it can be taken as a measure of the order parameter  $S_2$  [1]. That is,  $\Delta n = \eta S_2$ , where  $\eta$  is a normalization constant chosen in such a manner that the maximum of  $S_2$  corresponds to  $\Delta n = 1$ ; since, save for a change of scale, the profile of  $S_2$  coincides with that of  $\Delta n$ . A reduced temperature scale, t, has been built in such a way that the temperature of the N<sub>D</sub>-I<sub>RE</sub> phase transition corresponds to the re-scaled temperature t=0, whereas the temperature of the N<sub>D</sub>-I transition



Figure 1. Extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  refractive indices versus temperature [12] of the potassium laurate/ decanol/D<sub>2</sub>O mixture, for sodium D line ( $\lambda$ =589.3 nm). <*n*> is the mean value of the refractive index; I<sub>RE</sub>, N<sub>D</sub> and I are the isotropic reentrant, discotic nematic and isotropic phases, respectively.



Figure 2. Re-scaled birefringence versus reduced temperature in the discotic nematic phase range, obtained from  $\Delta n = ny - n_{\perp}$  from figure 1. According to the basis of liquid crystal theory [1] the order parameter would be proportional to  $\Delta n$ . In this sense, the different slope of this curve around the critical points indicates that the critical exponents associated with the order parameter at these two phase transitions are not

corresponds to t=1, as shown in figure 2. In this case, we have two critical points, at  $t_{N_DI_{RE}}=0-\varepsilon_1$  and  $t_{N_DI}=1+\varepsilon_2$ , where  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$  are small parameters that give the extrapolated temperature positions where the order parameter would reaches the value  $S_2=0$ . Of course, when it is found that one of them (or both) is different from zero,  $\varepsilon_i \neq 0$ , for i=1 or i=2, a first order phase transition occurs. Otherwise, one would have a second order phase transition [9, 14].

So, it can be assumed [11] that around each isolated transition point  $T_c$  we would have  $\Delta n = \alpha (|T - T_c|)^{\beta}$ , from which follows that  $\ln (\Delta n) = \ln (\alpha) + \beta \ln (|T - T_c|)$ . Consequently, around each critical point

$$\beta = \frac{\partial \ln(\Delta n)}{\partial \ln(|T - T_{\rm c}|)}$$

One can note that this logarithmic derivative of  $\Delta n$  with respect to the logarithm of  $|T-T_c|$  excludes any dependence of the results on  $\alpha$  (or  $\eta$ ).

Hence, in the graphs of the experimental data of  $\ln (\Delta n)$  as a function of the values of  $\ln (|T-T_c|)$ , the value of the slope of the resulting curve, at the region of  $T_c$ , would correspond to the value of the corresponding critical exponent. Explicitly:

$$\beta_{1} = \frac{\partial \ln(\Delta n_{\text{NDIRE}})}{\partial \ln(t - t_{\text{NDIRE}})}$$

$$\beta_{2} = \frac{\partial \ln(\Delta n_{\text{NDI}})}{\partial \ln(t_{\text{NDI}} - t)}.$$
(2)



Figure 3. Birefringence data points plotted as  $\ln(\Delta n)$  as a function of  $\ln(|T-T_c|)$ , for  $T_c = T_{\rm N_D I_{RE}}$  (squares) and for  $T_c = T_{\rm N_D I}$  (triangles). Because in this scale these points become distributed as a straight line, the computation of  $\beta$  from equation (2) becomes immediate; that is, the slope of this curve would correspond, at the region of the critical point, to the critical exponent.

The best fits that we have found are shown in figure 3: they are given by  $t_{N_DI_{RE}} = 0.00$ , and by  $t_{N_DI} = 1$ , that is  $\varepsilon_1 = 0.01$  and  $\varepsilon_2 = 0.10$ . The mean value of the critical exponents so obtained are  $\beta_1 = 0.18 \pm 0.01$ , and  $\beta_2 = 0.37 \pm 0.01$  at the N<sub>D</sub>–I<sub>RE</sub> and N<sub>D</sub>–I phase transitions, respectively. This result indicates that N<sub>D</sub>–I is a first order phase transition, with a non-classical critical exponent. Otherwise, as has already have been observed [10, 11], the extremely reduced value found for  $\varepsilon_1$  gives a strong indication that N<sub>D</sub>–I<sub>RE</sub> is a second order phase transition, with a non-classical critical exponent.

Some years ago, in the work that gave the first experimental evidence that the driving force for the  $N_{D^-}$  I<sub>RE</sub> transition [6] is the micellar shape variation, the similar lyotropic mixture investigated in this work was considered to produce optical birefringence data similar to the data obtained here. We note that the birefringence data of [6] give the same profile as obtained with the data from our measurements; their slopes, around the critical points, show the same dissimilarities found in the measurements presented in figure 2. This is a clear indication that those measurements already indicated the difference in the critical exponents that we have found here. We have worked with the data of [6] and the results obtained for the critical exponents are essentially the same as reported here.

Finally, as a conclusion from our results, we can affirm that, independently of the shape anisotropy of the micelles involved in the experiment (calamitic or discotic), the low temperature  $N_{C(D)}$ -I<sub>RE</sub> transition has

a very small discontinuity in the order parameter with an associated critical exponent presenting a value that is approximately half of that observed at the classical  $N_{C(D)}$ -I phase transition.

## Acknowledgments

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR) and CNPq (PADCT) for financial support of this work.

## References

- P.G. de Gennes, J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals* 2nd Edn, Clarendon Press, Oxford (1993).
- [2] P.E. Cladis. Phys. Rev. Lett., 35, 48 (1975).
- [3] L.J. Yu, A. Saupe. Phys. Rev. Lett., 45, 1000 (1980).

- [4] P.E. Cladis. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 165, 85 (1988).
- [5] P.S. Pershan, J. Prost. J. Phys. Lett., 40, L27 (1979).
- [6] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert. Phys. Rev. A, 31, 4047 (1985).
- [7] M.J. de Oliveira, A.M. Figueiredo Neto. *Phys. Rev. A*, 34, 3481 (1986).
- [8] C. Rosenblatt. Phys. Rev. A, 34, 3551 (1986).
- [9] E.F. Gramsbergen, L. Longa, W.H. de Jeu. *Phys. Lett.*, 135, 195 (1986).
- [10] J.P. McClymer, C.A. Oxborrow, P.H. Keys. *Phys. Rev. A*, 42 (1990).
- [11] M. Simões, A. de Campos, P.A. Santoro, A.J. Palangana. *Phys. Lett. A.*, 333, 120 (2004).
- [12] N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, A.J. Palangana. *Liq. Cryst.*, **31**, 347 (2004).
- [13] P.A. Santoro, J.R.D. Pereira, A.J. Palangana. Phys. Rev. E, 65, 057602 (2002).
- [14] H.E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Clarendon Press, Oxford (1971).

## Nonlinear refractive index measurements of discotic and calamitic nematic lyotropic phases

N. M. Kimura,<sup>1</sup> P. A. Santoro,<sup>1</sup> P. R. G. Fernandes,<sup>1</sup> R. C. Viscovini,<sup>1</sup> S. L. Gómez,<sup>2</sup> and A. J. Palangana<sup>1,\*</sup>

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

<sup>2</sup>Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

(Received 18 July 2006; published 21 December 2006)

In this work, through the Z-scan technique, we report on measurements of the nonlinear refractive index  $(n_2)$  in discotic and calamitic nematic phases at room temperature in lyotropic mixtures of potassium laurate, decanol and D<sub>2</sub>O. This technique presents high sensitivity when compared to conventional interferometry. The nonlinear optical birefringence  $(\Delta n_2)$  of these nematic phases was also determined. The sign and absolute value of this relevant nonlinear parameter are discussed in terms of structural changes in the micellar configuration which takes place in each nematic lyotropic phase.

DOI: 10.1103/PhysRevE.74.062701

PACS number(s): 61.30.-v, 64.70.Md, 42.65.Jx

## I. INTRODUCTION

In the field of complex fluids, the lyotropic liquid crystals (LLC) constitute one of the most interesting examples [1]. The basic units, named micelles, are anisotropic aggregates of amphiphilic molecules disperse in a solvent (usually water). The remarkable characteristics of LLC stimulated enourmous effort in both basic and applied research. Because of the vast number of different phases shown by LLC's, they were the subject of various works in the field of phase transition, statistical mechanics, and biological sensors [1,2]. In a classical paper, Yu and Saupe [3] reported the existence of biaxial nematic phase between two uniaxial nematic phases in a deuterated ternary lyotropic mixture. In this lyotropic system, the classical isotropic phase (I) at high temperature and also a re-entrant isotropic phase  $(I_{RE})$  which takes place at lower temperature were observed. The uniaxial nematic lyotropic phases are composed by average prolate (calamitic  $N_C$ ) or oblate (discotic  $N_D$ ) micellar aggregates. Experimental data support that they are the macroscopical consequences of different orientational fluctuations of the micellar aggregates [4]. In the uniaxial nematic phases these orientational fluctuations are full rotations along the nematic director, and only small amplitude oscillations in the biaxial nematic phase  $(N_B)$ . Linear optical techniques are usually used to study the nature of phase transitions. The linear birefringence can be connected to the order parameter and its measurement in the vicinity of critical points can improve the understanding of the collective behavior of the basic units. On the other hand, the nonlinear optical properties of LLC have received less attention than its linear optical ones. An elegant and simple method to measure the nonlinear optical response of a medium at different time scales is the single-beam Z-scan technique [5]. At milliseconds (ms) time range, the nonlinear optical response is expected to be of thermal and orientational origin [6-8]. The photothermal process, responsible for changes on the refraction index of the medium, leads to the formation of a lens-like element [9]. The Z-scan technique was recently used to study the thermal nonlinear optical properties of lyotropic liquid crystals on the ternary mixture of potassium laurate, 1-decanol, and water in the  $N_C$ ,  $N_B$ , and isotropic (*I*) phases dopped with small amounts of ferrofluid [8,10,11]. It was shown that lyotropic liquid crystals [8] exhibit thermal nonlinear optical responses  $\sim 10^{-2}$  times lower than thermotropic liquid crystals [12], depending on phase, temperature, and content of ferrofluid. In this paper, as far as we know, we report the first measurements of the nonlinear refractive index ( $n_2$ ) in lyotropic mixtures of potassium laurate, 1-decanol and D<sub>2</sub>O, in discotic and calamitic nematic phases.

## **II. FUNDAMENTALS**

The lyotropic liquid crystals investigated in this work were mixtures of potassium laurate (KL), 1-decanol (DeOH),  $D_2O$ with two different compositions and in wt %: M<sub>1</sub>[25.20/6.14/68.5] and M<sub>2</sub>[24.80/6.24/68.96]. DeOH (>99% purity) and D<sub>2</sub>O (>99% purity) are commercially avaliable from Aldrich. KL was synthetized in our laboratory from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further recrystallized with ethanol several times. The compounds for this synthesis come from Merck. By using a polarized-light optical microscopy and optical refractometry [13,14] the phase sequences, as a function of temperature, were determined as follows: sample M<sub>1</sub>,  $I_{\text{RE}} - N_C$  (11.6 °C) and  $N_C - I$  (52.4 °C), and sample M<sub>2</sub>,  $I_{\rm RE} - N_D$  (12.1 °C) and  $N_D - I$  (36.3 °C), respectively. The nematic samples were conditioned in sealed planar glass cells (1 mm of light path) from Hellma. Uniform orientation of the samples were obtained using an electromagnet  $(H \sim 1 \text{ Tesla})$  for 24 h and checked by crossed polarizers. The laboratory frame axes are defined with the boundary surfaces parallel to the x-y plane and z is the axis normal to the biggest surface of the sample cell. The measurements were made at T=25 °C in a temperature controlled device stable at 10 mK. In the  $N_C$  phase, the direction of the magnetic field defines the director  $\hat{n}$ . The values of  $n_{2\parallel}$  and  $n_{2\perp}$ can be obtained by orientation of the director along two perpendicular directions, so the configurations between  $\hat{n}$  and the polarization of the laser beam  $\vec{E}$  are  $\hat{n} || \vec{E}$  and  $\hat{n} \perp \vec{E}$ , respectively. In the  $N_D$  oriented phase it is necessary to regularly rotate the sample around the z axis in the presence of a

<sup>\*</sup>Electronic address: palanga@dfi.uem.br



FIG. 1. Experimental configurations of the nematic director, magnetic field and polarization of the laser beam for nonlinear refractive index measurements of (a)  $n_{2\parallel}$  and (b)  $n_{2\perp}$  on the  $N_C$  phase; (c)  $n_{2\parallel}$  and (d)  $n_{2\perp}$  on the  $N_D$  phase.

magnetic field parallel to the *x*-*y* plane of the sample cell. So, the director  $\hat{n}$  will be perpendicular to a plane determined by two nonparallel directions of the magnetic field  $\vec{H}$  in the laboratory frame axes. A small quantity of ferrofluid (<0.04 wt. %) was added to the nematic samples in order to ensure a good quality alignment of the director in the  $N_C$  and  $N_D$  nematic phases. Figure 1 shows a scheme of the relative configuration of the nematic director, magnetic field, and polarization of incident laser beam for measurements of  $n_{2\parallel}$  and  $n_{2\perp}$  in the  $N_C$  and  $N_D$  phases.

Among the techniques developed to study nonlinear optical effects, the Z-scan technique stands up by its simplicity and sensitivity to measure the amplitude and sign of the nonlinear refraction index  $n_2$  [5]. It is important to mention that  $(n_2 \sim \chi^{(3)})$  is related with the linear refractive index  $(n_0)$  by  $n=n_o+n_2I$  where n is the refractive index, I is the incident light intensity on the sample, and  $\chi^{(3)}$  is the third-order electrical susceptibility [6]. In this experimental technique a Gaussian laser beam (TEM $_{00}$ ) is focused to a narrow waist by a lens along the propagation direction of the beam defined as being the z axis. The sample is moved through the focal plane along the z direction and the far-field transmittance of an iris centered along the beam propagation direction is measured as a function of the position z of the sample. As the sample moves along the beam focus, further focusing or defocusing modifies the wave front phase, thereby modifying the detected intensity. A sketch of the Z-scan setup is shown in Fig. 2. Our experimental setup includes a diode laser Quantum Ventus MPC600 from Quantum. The power of the incident laser was adjusted to 47 mW. A mechanical chopper (Standford SR540) provides  $\sim$ 30 ms pulses incident on the sample. The beam waist radius  $\omega_o$  is about 21.5  $\mu$ m. Data acquisition with temporal resolution is made by an oscilloscope (model TDS3012 from Tektronix) and general purpose interface bus (GPIB) board. The values of the nonlinear refractive indices for a thermal nonlinear optical response can be determined from fitting the spatial dependence on z and the temporal dependence, via thermal lens model [15], at



FIG. 2. Sketch of the Z-scan apparatus.  $L_1$ ,  $L_2$ , and  $L_3$  are lenses, chopper (Ch), sample (S), iris (I), and detector (D).

each z position of the transmittance T in a Z-scan [16] measurement expressed by

$$\Gamma(z,t) = \left\{ 1 + \left[ \frac{\theta}{1 + (1 + x^2)t_{co}/2t} \right] \frac{2x}{1 + x^2} \right\}^{-1}, \qquad (1)$$

where  $x = z/z_o$ ,  $z_o$  is the confocal parameter,  $t_{co} = \omega_o^2/4D$  is the characteristic thermal time,  $D = k/\rho C_P$  is the thermal diffusivity,  $\theta = 2.303 \ (-dn/dT) \alpha P / \lambda \kappa$  is the phase shift [10], P is the power of the laser beam,  $\lambda$  the wavelength of the laser,  $\alpha$ the linear optical absorption, dn/dT is the thermo-optical coefficient,  $\kappa$  the thermal conductivity,  $\rho$  is the density, and  $C_{P}$ is the specific heat. It is important to mention that dn/dT,  $\alpha$ ,  $\kappa$ , and D are anisotropic parameters in liquid crystal samples. These parameters  $dn_{\parallel}(n_{\perp})/dT$ ,  $\alpha_{\parallel}(\alpha_{\perp})$ ,  $\kappa_{\parallel}(k_{\perp})$ , and  $D_{\parallel}(D_{\perp})$ are defined in a direction parallel (perpendicular) to the director of the nematic sample. The experimental data are obtained according to Eq. (1) where  $\theta$  and  $t_{co}$  are the fitting parameters. The procedure employed here is the same utilized by Palffy-Muhoray et al. [16]. The relationship between  $\theta$  and the nonlinear refractive index in the Sheik Bahae's model [5]  $n_2$ , in esu units, is given by

$$n_2 = \frac{\lambda \omega_o^2 c n_o}{80 \times 0.406 \pi dP} \theta,$$
(2)

where *d* it is the optical path length of the sample,  $n_o$  the linear refraction index, and *c* the speed of light at vacuum. The nonlinear refractive index  $(n_2)$  will be determined by means of Eqs. (1) and (2), respectively.

## **III. RESULTS AND DISCUSSION**

Figure 3 shows typical experimental curves of Z-scan measurements on deuterated lyotropic mixtures in the  $N_C$  and  $N_D$  nematic phases. For both samples and both configurations of nematic director and beam polarization, the non-linear refraction index is negative  $(n_2 < 0)$  indicating a self-defocusing effect [5]. The curves of Z-scan experiments exhibited in Figs. 3(a) and 3(b) correspond to the  $N_C$  phase, for a laser beam traveling in the nematic medium with polarization parallel and perpendicular to the optic axis of the nematic sample, respectively. In the same way the curves shown in Figs. 3(c) and 3(d) were obtained for the  $N_D$  phase. In these lyotropic nematic phases, extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  linear refractive indices were performed through an Abbe refractometer (Atago-3*T*) with an accuracy of



FIG. 3. Typical curves of Z-scan measurements on lyotropic mixtures for both configurations between the polarization of the laser beam and nematic director: (a)  $\hat{n} ||\vec{E}$  and (b)  $\hat{n} \perp \vec{E}$  on the  $N_C$  phase; (c)  $\hat{n} ||\vec{E}$  and (d)  $\hat{n} \perp \vec{E}$  on the  $N_D$  phase. The solid line corresponds to the fitting [16] of Eq. (1) with  $t \sim 10 t_{co}$ .

 $2 \times 10^{-4}$ . The sample temperatures were stable at 10 mK. The procedure for refractive index measurements is based on the internal reflection of light at an interface between the nematic samples and the surface of an optical glass prism. An optical polarizer was coupled to the Abbe refractometer to obtain the  $n_{\parallel}$  and  $n_{\perp}$  refractive indices [13]. Taking the experimental values,  $\lambda = 532$  nm, P = 47 mW, d = 1 mm,  $\omega_o = 21.5 \ \mu m, n_{\parallel}(n_{\perp})$ , and  $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp})$  anisotropic parameters into account, we obtain from Eq. (2) the values for the nonlinear refractive indices and the ratio  $n_{2\parallel}/n_{2\perp}$ . These important parameters are shown in Table I.

As can be seen in Table I, the nonlinear birefringence [11,18],  $\Delta n_2 = n_{2\parallel} - n_{2\perp}$ , of  $N_C$  and  $N_D$  phases have opposite sign, being negative for the  $N_C$  phase and positive for the  $N_D$ 

phase and in absolute values  $(\Delta n_2)_{N_C} > (\Delta n_2)_{N_D}$ . It is worth to note that from Eq. (2) one can write

$$\Delta n_2 = -An_{\perp} \left( \frac{n_{\parallel}}{n_{\perp}} \theta_{\parallel} - \theta_{\perp} \right), \tag{3}$$

where A is a constant. As the ratio  $n_{\parallel}/n_{\perp}$  is approximately equal to the unit, we may conclude that the sign of nonlinear birefringence  $\Delta n_2$  of  $N_C$  and  $N_D$  phases is due to the magnitude of phase shift  $\theta$  produced in each phase. This important experimental result reflects a change of the symmetry of the micellar configuration as determined by the sign of the nonlinear birefringence and is in accordance with the linear optical birefringence measurements performed by several au-

TABLE I. Values of the linear refractive indices, phase shifts, nonlinear refractive indices (in esu units) and ratio of the nonlinear refractive indices of samples  $M_1$  and  $M_2$  at T=25 °C.

Phase	$n_{\parallel}(\pm 0.0002)$	$n_{\perp}(\pm 0.0002)$	$10^{-2} \theta_{\parallel}$	$10^{-2} \theta_{\perp}$	$10^{-6} (-n_{2\parallel})$	$10^{-6} (-n_{2\perp})$	$n_{2  }/n_{2\perp}$
N <sub>C</sub>	1.3771	1.3799	$22.61 \pm 0.01$	$17.89 \pm 0.01$	$4.79 \pm 0.08$	$3.80 \pm 0.08$	1.26
$N_D$	1.3763	1.3744	$11.82 \pm 0.01$	$12.94 \pm 0.01$	$2.50 \pm 0.08$	$2.74 \pm 0.08$	0.91
thors in similar lyotropic systems [13,14,17]. The sign of the  $\Delta n_2$  for the  $N_C$  phase of the deuterated lyotropic mixture is the same as the one reported for a lyotropic liquid crystal at the  $N_C$  phase made with common water [8,10]. Negative nonlinear birefringence was also observed in some thermotropic liquid crystals for light pulses in the ms range [18]. Note that the ratio  $n_{2\parallel}/n_{2\perp}$  for the  $N_C$  phase is greater than that determined for the  $N_D$  phase. From Eq. (2) and Table I  $n_{2\parallel}/n_{2\perp} \sim \theta_{\parallel}/\theta_{\perp} = 1.26$  for the  $N_C$  phase. In this way, the ratio  $\theta_{\mathbb{I}} / \theta_{\perp}$  can be connected with the linear optical absorption and thermal diffusivity by  $\theta_{\parallel}/\theta_{\perp} \sim \alpha_{\parallel}D_{\perp}/\alpha_{\perp}D_{\parallel}$ . Taking the experimental value of the ratio  $D_{\parallel}/D_{\perp} \sim 1.2$  into account, for the same nematic phase in a similar system, determined by a related technique [19], we obtain  $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} \sim 1.5$ . The anisotropy,  $\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ , observed in this  $N_C$  phase has been also determined in nematic thermotropic [6] and confirms the reliability of our results. In the  $N_D$  phase, the ratio  $n_{2\parallel}/n_{2\perp} \sim \theta_{\parallel}/\theta_{\perp} = 0.91$ . This value pointed out for the  $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$  and  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  is smaller than 1. This result has not been found in nematic thermotropic phase [20]. Therefore, it is not so surprising as it may seem at a first glance since the micelles, in lyotropic systems, do not have a rigid structure and change the micellar shape configuration under temperature and concentration conditions of amphiphilic molecules present in the lyotropic mixture. In addition, the parallel and perpendicular thermal diffusivities can be determined, by means of parameter  $t_{co}$ , from time evolution of the curve fitting of Eq. (1). In this  $N_D$  phase, we obtain the ratio

 $D_{\parallel}/D_{\perp}=0.93$ . The data indicate that  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  can be associated, in a simple approximation, with the anisotropy shape of the micelles being proportional to the ratio  $l_{\parallel}/l_{\perp} \sim 0.8$ , obtained from x-ray diffraction measurements [17] in the same  $N_D$  phase studied in this work, where  $l_{\parallel}$  is thickness and  $l_{\perp}$  the diameter of the disks in the discotic nematic sample. In this context, as a consequence of these experimental results, we found the ratio,  $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} < 1$  as expected in the  $N_D$  phase.

To sum up, we have carried out a nonlinear refractive index study in discotic and calamitic nematic phases of deuterated lyotropic mixtures (KL/DeOH/D<sub>2</sub>O). To the best of our knowledge, this experiment presents the first investigation of these nonlinear parameters, particulary, in the discotic nematic phase. Our data, in terms of the signs of the nonlinear birefringences  $\Delta n_2 > 0$  in  $N_D$  phase and  $\Delta n_2 < 0$  in  $N_C$  phase, are consistent with the nature of anisotropy shape of micellar aggregates characteristic of each uniaxial lyotropic nematic phase. The ratio  $n_{2\parallel}/n_{2\perp} < 1$  and as consequence  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  and  $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} < 1$  obtained for  $N_D$  phase is an interesting result which has not been found in nematic phases.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq, and Fundação Araucária (PR) for financial support.

- A. M. Figueiredo Neto and S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties* (Oxford, New York, 2005).
- [2] S. V. Shiyanovskii, T. Schneider, I. I. Smalyukh, T. Ishikawa, G. D. Niehaus, K. J. Doane, C. J. Woolverton, and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. E **71**, 020702 (2005).
- [3] L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45, 1000 (1980).
- [4] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut, and L. Liébert, J. Phys. (France) Lett. 46, L-499 (1985).
- [5] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron. 26, 760 (1990).
- [6] I. C. Khoo and S. T. Wu, Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals (World Scientific, Singapore, 1993), Chap. 3.
- [7] F. Simoni, Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals (World Scientific, Singapore, 1997), Chap. 2 and 4.
- [8] S. L. Gómez, F. L. S. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, T. Kosa, M. Muramatsu, and R. J. Horowicz, Phys. Rev. E 59, 3059 (1999).
- [9] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, J. Appl. Phys. 36, 3 (1965).
- [10] S. L. Gómez and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. E 62, 675

(2000).

- [11] F. L. S. Cuppo, S. L. Gómez, and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. E 67, 051711 (2003).
- [12] P. Palffy-Muhoray, H. J. Yuan, L. Li, and M. A. Lee, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 207, 291 (1991).
- [13] P. A. Santoro, J. R. D. Pereira, and A. J. Palangana, Phys. Rev. E 65, 057602 (2002).
- [14] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, and A. J. Palangana, Liq. Cryst. 31, 347 (2004).
- [15] C. A. Carter and J. M. Harris, Appl. Opt. 23, 476 (1984).
- [16] F. L. S. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, S. L. Gómez, and P. Palffy-Muhoray, J. Opt. Soc. Am. B 19, 1342 (2002).
- [17] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liébert, Phys. Rev. A 31, 4047 (1985).
- [18] L. Li, H. J. Yuan, G. Hu, and P. Palffy-Muhoray, Liq. Cryst. 16, 703 (1994).
- [19] 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).
- [20] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, and F. Scudieri, Phys. Rev. E 58, 5860 (1998).



Available online at www.sciencedirect.com



PHYSICS LETTERS A

Physics Letters A 370 (2007) 173-176

www.elsevier.com/locate/pla

# Thermal diffusivity measurements in a lyotropic discotic nematic phase

N.M. Kimura<sup>a</sup>, A. de Campos<sup>b</sup>, P.A. Santoro<sup>a</sup>, M. Simões<sup>b</sup>, S.L. Gómez<sup>c</sup>, A.J. Palangana<sup>a,\*</sup>

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

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus Uvaranas, 84030-000 Ponta Grossa, PR, Brazil

Received 17 March 2007; received in revised form 16 May 2007; accepted 16 May 2007

Available online 24 May 2007

Communicated by V.M. Agranovich

### Abstract

The present work is focused on thermal diffusivity (D) measurements, via Z-scan experiment, in a discotic nematic phase of the lyotropic mixture comprised of potassium laurate, decanol and D<sub>2</sub>O. In this experiment, the nematic sample is translated through the focal region of a focused Gaussian laser beam. The experimental data are analyzed according to the thermal lens model and the ratio between the thermal diffusivities parallel ( $D_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $D_{\perp}$ ) to the director of the nematic sample has been found to be smaller than one. The results are compared to others obtained with different liquid crystals and explained by using a simple model where this ratio is correlated to the shape anisotropy of the micelles.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.30.-v; 64.70.Md; 42.65.Jx

## 1. Introduction

One important branch of research with liquid crystals rises when a laser beam passes through these materials. The absorbed energy is converted into heat and several nonlinear phenomena can be induced as a result of this interaction. Discrimination among these nonlinear phenomena has been achieved by changing the beam power and polarization and the experimental configuration [1,2]. In this context, was introduced the Z-scan technique and conceived as being a simple and efficient method to measure the nonlinear optical response of a medium material [3]. At milliseconds (ms) time range, the nonlinear optical response is expected to be of thermal and orientational origin [1,2]. This nonlinear study has been employed particularly in thermotropic materials but there are few data concerning the lyotropic liquid crystals (LLC) [4]. These systems are formed by mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under convenient temperature and concentration condi-

\* Corresponding author.

E-mail address: palanga@dfi.uem.br (A.J. Palangana).

tions. The basic units of the LLC are anisotropic micelles [5]. From the classical phase diagram reported by Yu and Saupe [6], two uniaxial nematics and one biaxial nematic phases were characterized. The uniaxial nematic lyotropic phases are known as prolate (calamitic  $N_C$ ) and oblate (discotic  $N_D$ ) micellar aggregates dispersed in water [5]. These phases presents negative (positive) optical and positive (negative) diamagnetic anisotropics, respectively. In this phase diagram the conventional isotropic phase (I) is observed at high temperature as well as one reentrant isotropic phase ( $I_{RE}$ ) which takes place at lower temperatures. The biaxial nematic phase ( $N_B$ ) appears, in this phase diagram, as an intermediate phase between the uniaxial nematic phases. These nematic lyotropic phases have been recently investigated, from a linear optical point of view, by means of the refractometry technique [7–9].

In this Letter, through the use Z-scan technique, we report on measurements of the thermal diffusivity (D) in a discotic nematic phase at room temperature (T = 25 °C) in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and D<sub>2</sub>O. It is well known in liquid crystal materials that the thermal diffusivity is an anisotropic parameter [10,11]. In this sense, this study requires the measurements of two thermal diffusivities,  $D_{\parallel}$  and

<sup>0375-9601/\$ –</sup> see front matter @ 2007 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.physleta.2007.05.058

 $D_{\perp}$ , obtained from an experimental configuration as a laser beam travels in the nematic medium with polarization parallel or perpendicular, respectively, to the director of the nematic sample. Our experimental results are analyzed according to the thermal lens model (TLM) as described by Palffy-Muhoray et al. [13] and the ratio  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  has been found to be smaller than one. On the other hand, has been reported in the literature that this ratio is greater than one in all the liquid crystal samples investigated [11,14]. From theoretical point of view, these results indicate that the thermal anisotropy in thermotropic liquid crystals can be related to the molecular dimensions [10]. In this way, our experimental results are discussed by using a simple model that correlates the  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  to the shape anisotropy of the micelles [12,14].

## 2. Fundamentals

The Z-scan is an efficient and powerful nonlinear optical technique [3]. It was developed to measure nonlinear optical parameters of a material and it presents high sensitivity when compared to conventional interferometry. In Z-scan experimental technique a Gaussian laser beam (TEM<sub>00</sub>) is focused to a narrow waist by a lens along the propagation direction of the beam defined as being the z-axis. The sample is moved through the focal plane along the z direction and the far-field transmittance of an iris centered along the beam propagation direction is measured as a function of the position z of the sample. As the sample moves along the beam focus, further focusing or defocusing modifies the wave front phase, thereby modifying the detected intensity. A sketch of the Z-scan setup is shown in Fig. 1. Our experimental setup includes a diode laser Ventus MPC600 (from Quantum) with power output adjusted to 47 mW. The beam waist radius  $\omega_o$  is about 21.5 µm and a mechanical chopper (Standford SR540) provides laser pulses (33 ms) incident on the sample. Data acquisition with temporal resolution is made by an oscilloscope model TDS3012 (from Tektronix) and a GPIB board.

The values of the thermal diffusivity for a thermal nonlinear optical response can be determined from fitting the spatial dependence on z and the temporal dependence via thermal lens model [13,15]. The normalized light transmittance ( $\Gamma$ ), as a function of z and time t, can be written as [13]:

$$\Gamma(z,t) = \left\{ 1 + \left[ \frac{\theta}{1 + (1 + x^2 t)t_{co}/2t} \right] \frac{2x}{1 + x^2} \right\}^{-1},\tag{1}$$



Fig. 1. Sketch of the Z-scan apparatus.  $L_1$ ,  $L_2$ , and  $L_3$  are lenses; Chopper (*Ch*); Sample (*S*); Iris (*I*) and Detector (*D*).

where  $x = z/z_o$ ,  $z_o$  is the confocal parameter,  $\theta = 2.303$  $(-dn/dT)\alpha P/\lambda k$  is the phase shift [16] (phase difference between the center and the outer edge of the beam),  $t_{co} = \omega_o^2/4D$ is the characteristic thermal time,  $D = k/\rho C_P$  is the thermal diffusivity, P is the power of the laser beam,  $\lambda$  is the wavelength of the laser,  $\alpha$  is the linear optical absorption, dn/dT is the thermo-optical coefficient, k is the thermal conductivity,  $\rho$ is the density and  $C_P$  is the specific heat. Eq. (1) is valid under the condition that  $\theta \ll 1$  [13]. In liquid crystal medium,  $\theta$ ,  $t_{co}$ and D are anisotropic parameters. These parameters,  $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp})$ ,  $t_{co\parallel}(t_{co\perp})$  and  $D_{\parallel}(D_{\perp})$ , are defined in a direction parallel (perpendicular) to the director of the nematic sample.

The lyotropic mixture investigated in this work [6,18] was prepared with the following concentrations in weight percentage: potassium laurate (KL: 24.80), 1-decanol (DeOH: 6.24) and  $D_2O$  (68.96). DeOH (> 99% purity) and  $D_2O$  (> 99% purity) are commercially available from Aldrich. KL was synthetized in our laboratory from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further recrystallized with ethanol several times; the compounds for this synthesis came from Merck. The phase sequences, as determined by optical microscopy, digital image processing [17] and refractive index measurements [8], are as follows: reentrant isotropic  $I_{RE}$  (12.1 °C) discotic nematic  $N_D$ (36.3 °C) isotropic I. The nematic sample was conditioned in sealed planar glass cells (1 mm of light path) from Hellma. Uniform orientation of the sample was performed using an electromagnet (H = 10 kG) for 24 h and checked by crossed polarizers. The laboratory frame axes are defined with the boundary surfaces parallel to the x-y plane and z is the axis normal to the biggest surface of the sample cell. The x-y plane of the sample is defined with x(y) axis parallel to the length (width) of the cells. The homeotropic alignment of the sample is produced by a magnetic field of 10 kG parallel to the x-axis of the laboratory frame combined with rotations of the sample around the z-axis. A small quantity of ferrofluid (< 0.04 wt.%) was added to the discotic nematic sample in order to ensure a good quality alignment of the director in the  $N_D$  phase. The measurements were



Fig. 2. Experimental configuration of the nematic director, magnetic field and the laser beam polarization for thermal diffusivity measurements of (a)  $D_{\parallel}$  and (b)  $D_{\perp}$  on the  $N_D$  phase.

made at  $T = 25 \,^{\circ}$ C in a controlled temperature device stable at 10 mK. The anisotropic parameters  $\theta$ ,  $t_{co}$  and D, can be obtained by orientation of the director  $\hat{n}$  along two perpendicular directions, so the configurations between  $\hat{n}$  and the laser beam polarization  $\vec{E}$  are  $\hat{n} \parallel \vec{E}$  and  $\hat{n} \perp \vec{E}$ , respectively. Fig. 2 shows



Fig. 3. Time evolution of the optical transmittance in three successive positions of the nematic sample along the z axis.

a scheme of the relative configuration of the nematic director, magnetic field and polarization of incident laser beam for measurements of these parameters in the  $N_D$  phase.

## 3. Results and discussion

Fig. 3 presents typical time evolution curves of the optical transmittance in three positions of the nematic sample along z-axis. Fig. 4(a) shows a typical Z-scan curve obtained for the discotic nematic phase at temperature T = 25.0 °C. The experimental data are obtained according to Eq. (1) by means of a self-consistent fitting of  $\theta$  and  $t_{co}$  parameters. The fitting procedure employed here is the same utilized by Palffy-Muhoray et al. [13]. Fig. 4(b) shows typical time dependence transmittance at a fixed z position and the fit from Eq. (1). The experimental curves exhibited in Figs. 4(a) and 4(b) correspond to the  $N_D$  phase, for a laser beam traveling in the nematic medium with polarization parallel to the optic axis of the nematic sample. In the same way, similar curves were obtained in a perpendicular direction to the optic axis of the nematic phase (Figs. 4(c) and 4(d)). Taking the experimental values,  $\omega_o = 21.5 \text{ }\mu\text{m} \text{ and } t_{co} = \omega_o^2/4D, \text{ with } t_{co\parallel}(t_{co\perp}) \text{ anisotropic}$ 



Fig. 4. Typical curves of Z-scan measurements on the lyotropic mixture ( $N_D$  phase), where (a) and (b) concerned to the configuration  $\hat{n} \parallel \vec{E}$  and (c) and (d) concerned to the configuration  $\hat{n} \perp \vec{E}$ . The solid lines (a) and (c) correspond to the fitting of Eq. (1) with  $t \sim 10 t_{co}$  for  $\theta_{\parallel} = 1.182 \times 10^{-3}$  and  $\theta_{\perp} = 1.294 \times 10^{-3}$ , respectively [13]. Typical time dependence transmittance (b) and (d) at fixed (z = 2.5 mm) position [16] and  $\theta_{\parallel}$  ( $\theta_{\perp}$ ) phase shift. The solid lines correspond to the fitting of Eq. (1) with  $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp}) = 1.182 \times 10^{-3}$  for  $t_{co\parallel}$  ( $t_{co\perp}$ ) = 2.62 (2.43) ms [13].

Table 1

Values of the characteristic thermal times, thermal diffusivities and ratio of the thermal diffusivities in the discotic nematic sample at T = 25 °C

Phase	$t_{co\parallel}$ (ms)	$t_{co\perp}$ (ms)	$\frac{D_{\parallel}}{(10^{-8})}$ m <sup>2</sup> /s	$D_{\perp}$ (10 <sup>-8</sup> ) m <sup>2</sup> /s	$D_{\parallel}/D_{\perp}$ (measured)	$D_{\parallel}/D_{\perp}$ (estimated)
N <sub>D</sub>	$2.62\pm0.05$	$2.43\pm0.05$	$4.40\pm0.08$	$4.74\pm0.08$	0.93	0.88

parameters, into account, we obtain the parallel  $(D_{\parallel})$  and perpendicular  $(D_{\perp})$  thermal diffusivities defined, respectively, in a direction parallel or perpendicular to the director of the nematic sample, and the ratio  $D_{\parallel}/D_{\perp}$ . These important parameters are given in Table 1.

As can be seen in Table 1, the ratio  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  is smaller than 1 in this discotic nematic phase. To our knowledge, there are no independent measurements of this ratio with this discotic nematic phase in the literature. However, some time ago the thermal diffusivity in a LLC was studied in a calamitic nematic phase [14] and it was proposed, as a first approach, that this phenomenon could be understood through a relation given by

$$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} = \frac{\frac{L_{\parallel}}{L_{\perp}}(1+2S) + (2-2S)}{\frac{L_{\parallel}}{L_{\perp}}(1-S) + (2+S)}.$$
(2)

The parameters  $L_{\parallel}$  and  $L_{\perp}$  defined in Eq. (2) are, respectively, the molecular dimensions parallel and perpendicular to the director direction and S is the scalar order parameter. An amazing aspect of this expression is that it predicts that if a calamitic nematic phase is replaced by a discotic one, the ratio  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  would change from a number greater than 1 to a number smaller than 1. This simple theoretical prediction is consistent with the experimental results determined in this work. Taking the ratio between the parameters  $L_{\parallel}/L_{\perp} \cong 0.76$ into account, obtained in this  $N_D$  phase via experiment of X-ray diffraction [19], and using  $S \cong 0.5$  [20] we obtain, from Eq. (2),  $D_{\parallel}/D_{\perp} \sim 0.88$ . This theoretical prediction, despite some limitations, is consistent with our experimental data as indicated in Table 1. It is important to mention that the symmetry of the micelles and their average distances were not taken into account in the theoretical approach of Eq. (2). Likewise, the fact that the micelles do not have a rigid structure and change the micellar shape configuration under temperature and concentration conditions of amphiphilic molecules present in the lyotropic mixture must be also further considered. One possible way to overcome these difficulties could be the use of the Hess approach [21,22], which was originally conceived to study the viscosity of the nematic liquid crystals. This approach, which considers that the geometry generated by the interacting potential is the essence of the anisotropic behavior found on the liquid crystals phenomenology, has successfully described many theological problems and does not suffer from the limitations presented above.

To sum up, we have carried out a thermal diffusivity study in discotic nematic phase of deuterated lyotropic mixtures (KL/DeOH/D<sub>2</sub>O). To the best of our knowledge, this experiment presents a first investigation of this parameter, particulary in the discotic nematic phase. The experimental ratio  $D_{\parallel}/D_{\perp} < 1$  obtained for  $N_D$  phase is discussed in terms of a simple theoretical approach consistent with the nature of shape anisotropy of micellar aggregates characteristic of the lyotropic discotic nematic phase. The repeatability of our data, under the described experimental conditions, was checked and verified by this result. In this way, we have also determined this ratio for a calamitic nematic phase and the obtained result is the same as the one existing in the literature [14].

## Acknowledgements

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq and Fundação Araucária (PR) for the financial support of this work.

### References

- F. Simoni, Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals, World Scientific, Singapore, 1997.
- [2] I.C. Khoo, S.T. Wu, Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals, World Scientific, Singapore, 1993.
- [3] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron. 26 (1990) 760.
- [4] N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, R.C. Viscovini, S.L. Gómez, A.J. Palangana, Phys. Rev. E 74 (2006) 062701.
- [5] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, M.C. Holmes, J. Phys. Chem. 87 (1983) 3991.
- [6] L.J. Yu, A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1000.
- [7] P.A. Santoro, J.R.D. Pereira, A.J. Palangana, Phys. Rev. E 65 (2002) 057602.
- [8] N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, A.J. Palangana, Liq. Cryst. 31 (2004) 347.
- [9] P.A. Santoro, A.R. Sampaio, H.L.F. da Luz, A.J. Palangana, Phys. Lett. A 353 (2006) 512.
- [10] W. Urbach, H. Hervet, F. Rondelez, J. Chem. Phys. 78 (1983) 5113.
- [11] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, F. Scudieri, Phys. Rev. E 58 (1998) 5860.
- [12] G. Vertogen, W.H. de Jeu, Thermotropic Liquid Crystals, Verlag, Berlin, 1988.
- [13] F.L.S. Cuppo, A.M. Figueiredo Neto, S.L. Gómez, P. Palffy-Muhoray, J. Opt. Soc. Am. B 19 (2002) 1342.
- [14] A.C. Bento, A.J. Palangana, L.R. Evangelista, M.L. Baesso, J.R.D. Pereira, E.C. da Silva, A.M. Mansanares, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 3371.
- [15] C.A. Carter, J.M. Harris, Appl. Opt. 23 (1974) 225.
- [16] S.L. Gómez, A.M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. E 62 (2000) 675.
- [17] A.R. Sampaio, N.M. Kimura, R.C. Viscovini, P.R.G. Fernandes, A.J. Palangana, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 422 (2004) 57.
- [18] A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut, L. Liébert, J. Phys. (Paris) Lett. 46 (1985) L-499.
- [19] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, Phys. Rev. A 31 (1985) 4047.
- [20] Y. Galerne, J.P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2109.
- [21] D. Baalss, S. Hess, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 86.
- [22] H. Ehrentraut, S. Hess, Phys. Rev. E 51 (1995) 2203.

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

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

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

Received 2 August 2007

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

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

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

# **1** Introduction

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

served. In this way, we present a study of this phase diagram at a slightly different (6.17 wt%) concentration of DeOH. Through digital image processing [4,5] and refractometry optical techniques [6], the occurrence of reentrant isotropic  $(I_{RE})$ -calamitic nematic  $(N_C)$  and  $N_C$ isotropic (I) phase transitions is investigated and characterized in this work. In addition, the order parameter, is obtained based on the Vuks hypothesis [7,8] from a particular point, in the range of the  $N_C$  phase, where the absolute value of the optical birefringence  $(\Delta n)$  is maximum [6]. It is important to mention that the experimental result presented here concerning the reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition is a complementary study of the performed investigations at reentrant isotropic-discotic nematic [9–11] and uniaxial-biaxial nematic phase transitions [12] in different concentrations of potassium laurate (KL), DeOH and  $D_2O$  mixtures. In this context, our experimental results are discussed.

## 2 Fundamentals

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

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

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



Fig. 1. Phase diagram of the nematic phases in the KL/DeOH/D<sub>2</sub>O system at 6.17 wt% of DeOH.  $I_{RE}$ ,  $N_D$ ,  $N_B$ ,  $N_C$  and I are the isotropic reentrant, discotic nematic, biaxial nematic, calamitic nematic and isotropic phases, respectively.

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

## 3 Results and discussion

Figure 1 shows the temperature and concentration range of the phase diagram of the KL/DeOH/D<sub>2</sub>O system where the uniaxial  $(N_D \text{ and } N_C)$  nematic phases, a biaxial  $(N_B)$ nematic phase and isotropic  $(I_{RE} \text{ and } I)$  phases are observed. The DeOH concentration is constant at 6.17 wt%while the weight concentration ratio (r) of  $D_2O$  to KL varies from 2.61 to 2.42. In this way, the range of the  $N_D$ and  $N_B$  phases decreases when the ratio r is lowered to 2.46 and in this case these nematic phases coalesce into the  $I_{RE} \iff N_C$  transition point. This particular result is similar to the one observed by Yu and Saupe [2, 15] near the  $N_C$ -I transition in different temperature and concentration conditions of this same lyotropic mixture. The three nematic phases occur near the ratio 2.46 and the sequence by which they transform into each other is  $I_{RE} \iff N_D \iff N_B \iff N_C \iff I.$  From r = 2.46 only the  $I_{RE} \iff N_C \iff I$  phase transitions are observed in this phase diagram as indicated in Figure 1. The experimental result presented here concerning the reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition has not yet been reported in the literature [2,3]. Typical textures of this phase sequence with a polarizing microscope upon heating are shown in Figure 2. The schlieren texture, characteristic of the nematic phase, is stable in this  $N_C$  phase except for disclination lines that may gradually merge and disappear. The surface alignment of  $N_C$ on well-cleaned microslide surfaces is parallel to the x-axis. The texture of the  $N_C$  phase may spontaneously obtain some kind of orientation of the micelles and in this case, the geometry of the microslide favors the orientation of the director  $\vec{n}$  parallel to the x-axis [2,3,5]. This reentrant

W.S. Braga et al.: Reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition



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

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

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

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



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

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



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

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

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

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

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

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

## References

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

# Nonlinear refractive index and thermal diffusivity measurements in a reentrant isotropic-discotic nematic phase transition

N. M. Kimura<sup>1</sup>, P. A. Santoro<sup>1</sup>, S. L. Gómez<sup>2</sup> and A. J. Palangana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil <sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus

Uvaranas, 84030-000, Ponta Grossa, PR, Brazil

In this work we report on measurements, as a function of the temperature, of the nonlinear refractive indices parallel  $(n_{2\parallel})$  and perpendicular  $(n_{2\perp})$  to the nematic director in a reentrant isotropic – discotic nematic phase transition in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ . Thermal diffusivities parallel  $(D_{\parallel})$  and perpendicular  $(D_{\perp})$  to the director in this reentrant isotropic – discotic nematic phase transition were also, obtained as a function of the temperature, from Z-scan experiment and interpreted through of a thermal lens model. The ratios  $n_{2\parallel}/n_{2\perp}$  and  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  found are less than one in this nematic phase. These results are discussed in terms of structural changes in the micellar configuration which takes place in each nematic phase transition.

Keywords: discotic nematic; nonlinear refractive index; thermal diffusivity.

# **INTRODUCTION**

Lyotropic liquid crystals are anisotropic complex fluids formed in aqueous solutions of amphiphilic molecules under convenient temperature and concentration conditions. The basic units of these liquid crystals are anisotropic

micelles. From the phase diagram reported by Yu and Saupe [1], two uniaxial nematics and one biaxial nematic phases were characterized. In addition, an isotropic phase (I) is observed at high temperature as well as one reentrant isotropic phase  $(I_{RE})$  which takes place at lower temperature. The uniaxial nematic lyotropic phases are known as prolate (calamitic  $N_C$ ) and oblate (discotic  $N_D$  micellar aggregates [2] depending on whether the director **n** is oriented parallel or perpendicular to the magnetic field **H**. When a laser beam passes through of these materials the absorbed energy is converted into heat and nonlinear phenomena can be induced. At milliseconds (ms) time range, the nonlinear optical response is expected to be of thermal and orientational origin [3,4]. In this context, the Z-scan technique was conceived as being a simple and efficient method to measure the nonlinear optical response of a medium material [5]. In this work, we report on nonlinear refractive index  $(n_2)$  and thermal diffusivity (D) measurements [6,7] through the use of Z-scan technique in a  $I_{RE}$  - $N_D$  - I phase transitions, as a function of the temperature, in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ . It is well known that in liquid crystal materials the nonlinear refractive index and thermal diffusivity are anisotropic parameters [8,9]. In this way, this study requires the measurements of nonlinear refractive indices,  $n_{2\parallel}$  and  $n_{2\perp}$ , and thermal diffusivities,  $D_{\parallel}$  and  $D_{\perp}$ . These parameters can be obtained from an experimental configuration as a laser beam travels in the nematic medium with polarization parallel or perpendicular, respectively, to the director of the nematic sample. The experimental results are analyzed according to the thermal lens model (TLM) as described by Palffy-Muhoray et al [10]. By applying that procedure the nonlinear birefringence,  $\Delta n_2$  $= n_{2\parallel} - n_{2\perp}$ , and thermal diffusivity anisotropy,  $\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}$ , has been found to

be positive and negative, respectively, in the discotic nematic phase [6,7]. These data are discussed in terms of structural changes in the micellar configuration which takes place in each phase transition.

# **FUNDAMENTALS**

In the Z-scan experiment a Gaussian laser beam (TEM<sub>00</sub>) is focused to a narrow waist by a lens along the propagation direction of the beam defined as being the z axis [5]. The sample is moved through the focal plane along the z direction and the far-field transmittance of an iris, centered along the beam propagation direction, is measured as a function of the position z of the sample. As the sample moves along the beam focus, further focusing or defocusing modifies the wave front phase, thereby modifying the detected intensity. A sketch of the Z-scan setup is shown in Figure 1. The experimental setup includes a diode laser Ventus MPC600 (from Quantum) with power output adjusted to 47mW. The beam waist radius  $\omega_0$  is about 21.5µm and a mechanical chopper (Standford SR540) provides laser pulses (33 ms) incident on the sample. Data acquisition with temporal resolution is made by an oscilloscope model TDS3012 (from Tektronix) and a GPIB board. The nonlinear parameters can be determined from fitting the spatial dependence on z and the temporal dependence via thermal lens model [11]. The normalized light transmittance ( $\Gamma$ ), as a function of z and time t, can be expressed by [10]

$$\Gamma(z,t) = \left\{ 1 + \left[ \frac{\theta}{1 + (1 + x^2)t_{co} / 2t} \right] \frac{2x}{1 + x^2} \right\}^{-1},$$
(1)

where  $x = z/z_o$ ,  $z_o$  is the confocal parameter,  $\theta = 2.303(-dn/dT)\alpha P/\lambda k$  is the phase shift [12],  $t_{co} = \omega_o^2/4D$  is the characteristic thermal time,  $D = k/\rho C_P$  is the thermal diffusivity, P is the power of the laser beam,  $\lambda$  is the wavelength of the laser,  $\alpha$  is the linear optic absorption, dn/dT is the thermo-optical coefficient, k is the thermal conductivity,  $\rho$  is the density and  $C_P$  is the specific heat. The nonlinear refractive index  $(n_2)$  defined from Sheik Bahae model [5,10] is related to parameter  $\theta$ , in esu units, by

$$n_2 = -\frac{\lambda \omega_o^2 cn}{80 \times 0.406 \pi dP} \theta, \qquad (2)$$

where *d* is the optical path length of the nematic sample, *n* is the linear refractive index, and *c* is the speed of light at vacuum. The anisotropic parameters,  $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp})$ ,  $n_{2\parallel}(n_{2\perp})$ ,  $t_{co\parallel}(t_{co\perp})$  and  $D_{\parallel}(D_{\perp})$ , are defined in a direction parallel (perpendicular) to the director **n** of the nematic sample, so the configurations between **n** and the laser beam polarization **E** are **n**  $\parallel$  **E** and **n**  $\perp$  **E**, as indicated in the figure 2.

The lyotropic mixture investigated in this work was prepared with the following concentrations in weight percent: potassium laurate (*KL: 24.80*), decanol (*DeOH: 6.24*) and *D*<sub>2</sub>*O* (*68.96*). The phase sequence, determined by optical microscopy, digital image processing and refractive index measurements [13,14], is reentrant isotropic  $I_{RE}$  (12.1°C) - discotic nematic  $N_D$  (36.3°C) - isotropic *I*. The nematic sample was conditioned in sealed planar glass cells (1 mm of light path) from Hellma. The x - y plane of the sample is defined with x (y) axis parallel to the length (width) of the cells and z is the normal axis to the biggest surface of the sample holder. Homeotropic alignment of the discotic nematic phase was performed by a magnetic field of 10 kG parallel to the x - y axis of the laboratory frame combined with rotations of the sample around z - y

axis. A small quantity of ferrofluid (< 0.04 wt %) was added to the nematic sample in order to ensure a homeotropic uniform orientation of the  $N_D$  phase. The experimental data can be determined according to Eq. (1) by means of a self-consistent fitting procedure of  $\theta$  and t<sub>co</sub> parameters and Eq. (2). This procedure is the same utilized by Palffy-Muhoray et al [10]. In this way,  $n_{2\parallel}(n_{2\perp})$ and  $D_{\parallel}(D_{\perp})$ , are determined as a function of the temperature near the  $N_D - I_{RE}$ and  $N_D - I$  phase transitions.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

Figure 3(a) shows a typical Z-scan curve obtained for the discotic nematic phase at temperature  $T = 35.7 \ ^{o}C$  and figure 3 (b) exhibits the typical time dependence transmittance at a fixed z position. In this case, the nonlinear refractive index is negative  $(n_2 < 0)$  indicating a self-defocusing effect [5]. The experimental curves shown in these figures correspond to the  $N_D$  phase, for a laser beam traveling in the nematic medium with polarization parallel to the optic axis of the discotic nematic sample. Similar curves were obtained in a perpendicular direction to the optic axis of the  $N_D$  phase. In the  $N_D$  phase, extraordinary  $(n_{\parallel})$  and ordinary  $(n_{\perp})$  linear refractive indices were determined [14] through an Abbe refractometer with an accuracy of  $2 \times 10^{-4}$ . Taking the experimental values,  $\lambda = 532$  nm, P = 47 mW, d = 1 mm,  $\omega_0 = 21.5 \mu m$ ,  $n_{\parallel} (n_{\perp})$ and  $\theta_{\parallel}(\theta_{\perp})$  fitting parameters into account we obtain, from Eq. (2), the parallel  $(n_{2\parallel})$  and perpendicular  $(n_{2\perp})$  nonlinear refractive indices. These data are plotted in the Fig. 4(a), as functions of the temperature near the  $N_D - I_{RE}$  and  $N_D - I$ phase transitions, respectively. Note that, near the  $N_D$  -  $I_{RE}$  transition,  $n_{2\parallel}(n_{2\perp})$ decreases (increases) as the temperature decreases until, in the  $I_{RE}$  phase, just one

nonlinear refractive index was determined. This fact confirms the existence of the  $I_{RE}$  phase in accordance to the phase diagram reported by Yu and Saupe [1]. In the figure 4 (b) we can observe that, near the  $N_D - I$  transition, as the temperature increases  $n_{2\parallel}$  ( $n_{2\perp}$ ) decreases (increases) and both indices trend to one nonlinear refractive index in the isotropic phase. From these experimental data one gets the nonlinear birefringence,  $\Delta n_2 = n_{2\parallel} - n_{2\perp}$ , that is positive in this discotic nematic phase. On the other hand, negative nonlinear birefringence was observed in a calamite nematic phase and in some thermotropic liquid crystals for light pulses in the *ms* range [6, 15]. It is important to mention that, from Eq. (2), the sign of  $\Delta n_2$  is due essentially to the magnitude of phase shift  $\theta$  produced in the  $N_D$  phase, since the ratio  $n_{\parallel}/n_{\perp}$  is approximately equal to the unit [6].

In addition, parallel  $(D_{\parallel})$  and perpendicular  $(D_{\perp})$  thermal diffusivities defined, respectively, in a direction parallel or perpendicular to the director of the nematic sample, can be determined from experimental data,  $\omega_o = 21.5 \ \mu m$ and  $t_{co} = \omega_o^2/4D$ , with  $t_{co\parallel}$  ( $t_{co\perp}$ ) anisotropic parameters. Figure 4(c) and 4(d) shows the  $D_{\parallel}$  and  $D_{\perp}$  parameters versus temperature near the  $N_D$  -  $I_{RE}$  and  $N_D$  - Iphase transitions. Temperature dependence of  $D_{\parallel}(D_{\perp})$  thermal diffusivities in the vicinities of these transitions is similar to the  $n_{2\parallel}$  ( $n_{2\perp}$ ) nonlinear refractive indices, and in this way both anisotropic parameters trend to one nonlinear refractive index or thermal diffusivity in the isotropic or isotropic reentrant phases. It is worth to the mention that, the thermal diffusivity anisotropy,  $\Delta D =$  $D_{\parallel} - D_{\perp}$ , is negative in this  $N_D$  phase and consequently the ratio  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  is smaller than one. This important result was recently discussed [7] by using a simple model [16] where this ratio is correlated to the micellar shape anisotropy [17]. Nonlinear refractive index and thermal diffusivity.

To sum up, we have carried out nonlinear refractive index and thermal diffusivity studies near the  $N_D$  -  $I_{RE}$  and  $N_D$  - I phase transitions of a lyotropic discotic nematic phase. The anisotropic parameters,  $\Delta n_2 = n_{2\parallel} - n_{2\perp}$  and  $\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}$ , determined in this work are positive and negative, respectively in this  $N_D$  phase. These results are consistent with the nature of anisotropy shape of micellar aggregates characteristic of this phase. To the best of our knowledge, this experiment presents the first investigations of these anisotropic parameters in the vicinities of the  $N_D - I(I_{RE})$  transitions and confirms the occurrence of the reentrant isotropic phase ( $I_{RE}$ ) in accordance with phase diagram reported in the literature.

## ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq and Fundação Araucária (PR) for the financial support of this work.

# REFERENCES

L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1000 (1980).
 Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso and M. C. Holmes, *J. Phys. Chem.* 87, 3991 (1983).
 F. Simoni, *Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals*, World Scientific, Singapore (1997).
 I.C. Khoo and S.T. Wu, Optics *and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*,

World Scientific, Singapore (1993).

- [5] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, IEEE *J. Quantum Electronics* **26**, 760 (1990).
- [6] N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, R.C. Viscovini, S.L. Gómez, and A.J. Palangana, *Phys. Rev. E* **74**, 062701 (2006).
- [7] N.M. Kimura, A. de Campos, P.A. Santoro, M.Simões, S.L. Gómez, and A.J. Palangana, *Phys. Lett. A* (2007).
- [8] W. Urbach, H. Hervet and F. Rondelez, J. Chem. Phys. 78, 5113 (1983).
- [9] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, and F. Scudieri , *Phys. Rev. E* 58, 5860 (1998).
- [10] F.L.S. Cuppo, A.M. Figueiredo Neto, S.L. Gómez, and P. Palffy-Muhoray,J. Opt. Soc. Am. B 19, 1342 (2002).
- [11] C.A. Carter and J.M. Harris, Appl. Opt. 23, 225 (1974).
- [12] S.L. Gómez and A.M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. E 62, 675 (2000).
- [13] A.R. Sampaio, N.M. Kimura, R.C. Viscovini, P.R.G. Fernandes, and A.J.Palangana, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 422, 57 (2004).
- [14] N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, and A.J. Palangana, *Liq. Cryst.* 31, 347 (2004).
- [15] L. Li, H.J. Yuan, G. Hu and P. Palffy-Muhoray, *Liq. Cryst.* 16, 703 (1994).
  [16] G.Vertogen and W.H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*, Verlag, Berlin (1988).
- [17] 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).

# Figure captions

Figure 1: Sketch of the Z-scan apparatus.  $L_1$ ,  $L_2$ , and  $L_3$  are lenses; Chopper (Ch); Sample (S); Iris (I) and Detector (D).

Figure 2: Experimental configuration of the nematic director, magnetic field and the laser beam polarization for thermal diffusivity measurements of a)  $n_{2\parallel}$  ( $D_{\parallel}$ ) and b)  $n_{2\perp}$  ( $D_{\perp}$ ) on the  $N_D$  phase.

Figure 3: Typical curves of Z-scan measurements on the lyotropic mixture on the N<sub>D</sub> phase, where (a) and (b) concerned to the configuration n || E. The solid line (a) correspond to the fitting of Eq. (1) with  $t \sim 10t_{co}$  for  $\theta_{\parallel} = 1.213 \times 10^{-3}$ . Typical time dependence transmittance (b) at fixed (z = 2.5 mm) and  $\theta_{\parallel}$  phase shift. The solid line correspond to the fitting of Eq.(1) with  $\theta_{\parallel} = 1.213 \times 10^{-3}$  for  $t_{co\parallel} = 2.47$  ms.

Figure 4: Nonlinear refractive indices and thermal diffusivities versus temperature; (a) and (c) near the discotic nematic – isotropic reentrant transition and (b) and (d) near the discotic nematic – isotropic transition;  $n_{2\parallel}$  ( $n_{2\perp}$ ) and  $D_{\parallel}$  ( $D_{\perp}$ ) are the parallel (perpendicular) nonlinear refractive index and parallel (perpendicular) thermal diffusivity, respectively. The solid lines are only a guide to the eyes.



Figure 1 : Kimura et al



Figure 2 : Kimura et al



Figure 3 : Kimura et al



Figure 4 : Kimura et al