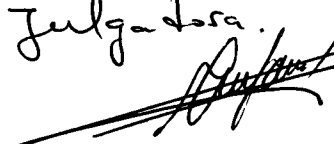


Este exemplar corresponde à versão
final da Tese de Doutorado defendida
pelo aluno José Roberto Dias Pereira
e aprovada pela Comissão Julgadora.

 29/05/2002.

ESTUDO DA POLARIZABILIDADE ELETRÔNICA E DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS ATRAVÉS DO EFEITO DE LENTE TÉRMICA

José Roberto Dias Pereira

Membros da banca examinadora:

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares (Orientador) – IFGW/UNICAMP

Profa. Dr. Nélia Ferreira Leite – INPE

Prof. Dr. Tomaz Catunda – IFSC/USP

Prof. Dr. Artêmio Scalabrin – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses – IFGW/UNICAMP

Orientador : Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares

Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

**Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Dezembro de 2001**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

P414e

Pereira, José Roberto Dias

**Estudo da polarizabilidade eletrônica e da difusividade
térmica em cristais líquidos liotrópicos através do efeito
de lente térmica / José Roberto Dias Pereira. --
Campinas, SP : [s.n.], 2001.**

**Orientador: Antonio Manoel Mansanares..
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.**

**1. Cristais líquidos - Propriedades óticas. 2. Cristais
líquidos - Propriedades térmicas. 3. Polarizabilidade
eletrônica. 4. Difusividade térmica. 5. Calor específico.
I. Mansanares, Antonio Manoel. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”.
III. Título.**

(vsv/ifgw)

Aos meus pais Simpliciano Pereira e Divina Dias Pereira, à minha esposa Valdirene, às minhas irmãs Sandra e Samira e à pequena Heloisa que veio ao mundo no decorrer deste trabalho.

Agradecimentos

E ste trabalho não é um fruto somente meu, mas também dos companheiros que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, seja direta ou indiretamente, em especial gostaria de agradecer:

- *à Deus, por nos permitir e conceder dias de glória nesta vida;*
- *ao meu orientador, prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares, pela orientação e acompanhamento durante a realização deste trabalho, assim como na redação da tese, além da compreensão e lições de profissionalismo vivenciadas;*
- *ao Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva, chefe do Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética (GRFM), no qual realizei este trabalho de doutorado;*
- *ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, pelas discussões e acompanhamento deste trabalho, além de se empenhar em proporcionar a infra-estrutura necessária no laboratório de Fototérmica do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DFI), onde fiz parte das medidas de lente térmica apresentadas neste trabalho;*
- *ao Prof. Dr. Antonio José Palangana por colocar-se à disposição para as discussões deste trabalho, e fornecimento do material utilizado para as etapas de preparação das amostras de cristais líquidos, além de colocar à disposição o laboratório de Cristal Líquido do DFI – UEM;*
- *aos Profs. Drs. Antonio Carlos Bento, Antonio Medina Neto, integrantes do GEFF-DFI-UEM e Luiz Evangelista integrante dos grupos de Cristal Líquido e Teoria do DFI-UEM por também apoiarem o desenvolvimento deste trabalho;*
- *aos Prof. Flávio Gandra do Grupo de Metais e Ligas (GML) da UNICAMP por colocar à disposição o calorímetro de relaxação térmica para as medidas de calor específico e também pelos muitos momentos agradáveis e papos descontraídos durante os almoços e cafézinhos;*
- *ao Daniel do GML por ajudar nas medidas de calor específico;*

- aos meus companheiros de grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética: Laura, Paulo Barja, Alberto, Jerias Batista, Manoel e Pereira, pela amizade, convivência e discussões que resultaram em crescimento;
- A Dinah Augusta (também do GRFM) pela amizade e apoio prestado sempre que necessário;
- às minhas irmãs Samira e Sandra que ficaram com meus pais durante minha ausência, em função de eu ter saído de casa muito cedo para continuar meus estudos;
- aos meus pais Simpliciano e Divina por me darem a oportunidade de buscar o que nunca possuíram – a instrução escolar;
- ao pessoal da secretaria da Pós Graduação Maria Ignez e Armando;
- à todo o pessoal do DFI-UEM que contribuiu para a realização deste trabalho;
- aos professores das escolas de 1º e 2º Graus, onde estudei, por terem me incentivado a continuar buscando o saber escolar, em especial à Prof Vera (1º Grau) e aos Profs. Valter Elid e Nani (2º Grau);
- ao CNPQ e CAPES pelo suporte financeiro durante um bom tempo.

ÍNDICE ANALÍTICO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XII
RESUMO.....	XIII
APRESENTAÇÃO.....	XIV
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO AOS CRISTAIS LÍQUIDOS E SUAS PROPRIEDADES ÓTICAS E TÉRMICAS	16
1.1 - INTRODUÇÃO	16
1.2 – CRISTAL LÍQUIDO.....	18
1.2.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS	20
1.2.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS	21
1.2.3 - FASE NEMÁTICA	25
1.2.4 - FASES ESMÉTICA E COLESTÉRICA	26
1.2.5 - FASE ISOTRÓPICA	27
1.3 - FERRONEMÁTICOS	28
1.4 - CARACTERÍSTICAS DAS TRANSIÇÕES DE FASES	29
1.5 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM MEIOS ISOTRÓPICOS.....	31
1.6 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM MEIOS ANISOTRÓPICOS: CRISTAIS LÍQUIDOS	35
1.7 - DIFUSÃO TÉRMICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS	39
1.8 - REFERÊNCIAS	50
CAPÍTULO 2.....	53
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	53
2.1 – INTRODUÇÃO.....	53
2.2 - TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA	54
2.2.1 - MODELO TEÓRICO	54
2.2.2 - CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL DE MODO DESCASADO.....	59
2.2.3 - MEDIDAS DE LENTE TÉRMICA	61
2.3 - CALORIMETRIA DE RELAXAÇÃO TÉRMICA	63

2.3.1 - MEDIDAS DE CALOR ESPECÍFICO.....	65
2.4 - DENSÍMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE.....	66
2.4.1-MEDIDAS DE DENSIDADE.....	68
2.5 - REFRACTOMETRIA DE ÂNGULO LIMITE.....	68
2.5.1 - MEDIDAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	71
2.6 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	72
2.6.1 - ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS.....	74
2.8 – REFERÊNCIAS	75
CAPÍTULO 3.....	77
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	77
3.1 - MEDIDAS DE LENTE TÉRMICA.....	77
3.2 - MODELO PARA O COEFICIENTE DN/DT EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS.....	83
3.3 - INTERPRETAÇÃO DA RAZÃO θ/P	86
3.4 - DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NAS FASES I_{RE}-N_C-I.....	91
3.5 - MEDIDAS DE DENSIDADE E CALOR ESPECÍFICO	98
3.6 - POLARIZABILIDADE ELETRÔNICA EM CLL NA FASE NEMÁTICA	106
3.7 - POLARIZABILIDADE ELETRÔNICA EM CLT NA FASE NEMÁTICA	113
3.8 - EFEITO MEMÓRIA NA TRANSIÇÃO N_C-I INDUZIDO PELA LENTE TÉRMICA	116
3.9 - REFERÊNCIAS	119
CAPÍTULO 4.....	121
CONCLUSÕES	121
4.1 – PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	123
APÊNDICE A	109
APÊNDICE B	122

Lista de figuras

Figura 1. 1: (A) Diagrama esquemático mostrando o diretor da fase nemática; (B) Representação gráfica mostrando a orientação do eixo da molécula em relação ao diretor $\mathbf{n}$ da fase (Ref. 1.9).	4
Figura 1.2: Diagrama da estrutura química de um CLT. Os anéis de benzeno formam o corpo rígido das moléculas enquanto os grupos R e X são moléculas levemente flexíveis.....	5
Figura 1.3: Representação das moléculas anfífilas laurato de potássio ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CO-O-K}$) e decanol (DeOH).	7
Figura 1.4: Diagrama de fase para a solução KL/DeOH/D ₂ O; nemática discótica(N_D); nemática cilíndrica (N_c) e nemática biaxial (N_{bx}); (Ref. 1.11).....	8
Figura 1.5: A) micela discótica e fase nemática discótica (N_d), B) micela cilíndrica e fase nemática cilíndrica (N_c), C) fase lamelar (L), D) fase hexagonal (H).	9
Figura 1.6: Diagrama esquemático de uma membrana celular, mostrando uma bicamada de fosfolípido com proteínas embebidas na camada.....	10
Figura 1.7: Diagrama esquemático representando as moléculas (micelas) para fase nemática.	10
Figura 1.8: A) Diagrama esquemático para a mesofase esméctica A (S_A); B) para a mesofase esméctica C (S_C) e C) para a fase colestérica (Ref 1.9).....	11
Figura 1.9: Diagrama esquemático das moléculas (micelas) para a fase isotrópica (Ref. 1.9)... ..	12
Figura 1.10: Representação dos grãos magnéticos de ferrofluido; A) ferrofluido surfactado; B) ferrofluido iônico.	14
Figura 1.11: Representação da variação do parâmetro de ordem S com a temperatura; A) ilustra uma transição de fase de primeira ordem; B) ilustra uma transição de fase de segunda ordem.	16
Figura 1.12: A) Elipsóide do índice de refração com $\Delta n > 0$ (índice $n_{\parallel} > n_{\perp}$); B) Elipsóide do índice de refração com $\Delta n < 0$ (índice $n_{\parallel} < n_{\perp}$) (Ref. 1.29).	22
Figura 1.13: Índice de refração das fases nemática e isotrópica do CLT PAA para 3 comprimentos de onda no visível (Ref 1.26).	23
Figura 1.14: Condução de calor através de um elemento de volume ($dV = dx dy dz$)	25
Figura 1.15: Diagrama esquemático do arranjo molecular onde L é comprimento da molécula; a é a distância entre dois eixos longitudinais; $\Delta_{\parallel}(\Delta_{\perp})$ é a distância entre duas molécula no eixo	

paralelo (perpendicular); $d_{\parallel}$ ($d_{\perp}$) é a distância que inclui a separação das moléculas e a região não rígida na direção paralela (perpendicular).	29
Figura 2.1: Diagrama esquemático para a montagem experimental de lente térmica na configuração de dois feixes no modo descasado.	45
Figura 2.2: Representação esquemática para os feixes do laser de excitação e do laser de prova na posição da amostra.	46
Figura 2.3: Arranjo da cubeta (porta amostras) no campo magnético e no controlador de temperatura para a orientação planar e orientação homeotrópica.	47
Figura 2.4: Diagrama esquemático representando a amostra presa ao substrato, acoplado termicamente ao reservatório térmico.	48
Figura 2.5: Diagrama esquemático da refração da luz no ângulo limite.	54
Figura 3.1: Sinais transientes de lente térmica para a amostra AM1 na orientação planar em três temperaturas: a) fase nemática (34,5 °C); b) fase nemática (48,8 °C); c) fase isotrópica. (52,0 °C).	63
Figura 3.2: Sinais transientes de lente térmica para a amostra AM2 na orientação homeotrópica em três temperaturas: a) fase nemática (16,5 °C); b) fase nemática (15,0 °C); c) fase isotrópica reentrante (13,6 °C).	63
Figura 3.3: Valores de θ normalizados pela potência do feixe de excitação para a amostra AM1 na orientação planar, em função da temperatura.	65
Figura 3.4: Valores de θ normalizados pela potência do feixe de excitação para a amostra AM1 na orientação homeotrópica, em função da temperatura.	66
Figura 3.5: Valores de θ normalizados pela potência do feixe de excitação para a amostra AM2 na orientação planar, em função da temperatura.	67
Figura 3.6: Valores de θ normalizados pela potência do feixe de excitação para a amostra AM2 na orientação homeotrópica, em função da temperatura.	67
Figura 3.7: Medidas de Δn para a amostra AM2 (sem ferrofluido) realizadas pelo grupo de cristal líquido do DFI- UEM.	72
Figura 3.8: Derivada da birrefringência determinada numericamente a partir da figura 3.7. ...	73
Figura 3.9: Difusividade térmica paralela e perpendicular em função da temperatura para a amostra AM2.	78

<i>Figura 3.10: Razão das difusividades térmicas paralela e perpendicular para a amostra AM2. Os pontos próximos à transição foram omitidos devido à flutuação na razão causada pelo erro nas medidas.</i>	78
<i>Figura 3.11: Simulações para a variação da difusividade térmica (paralela e perpendicular) em função da temperatura.</i>	80
<i>Figura 3.12: Comportamento da razão da difusividade térmica (paralela e perpendicular) calculado para três valores de S_{max}: 1, 0,75 e 0,5.</i>	81
<i>Figura 3. 13: Comportamento da razão (L/a) em função da temperatura.</i>	82
<i>Figura 3.14: Medidas de densidade para a amostra AM2 (sem ferrofluido) na transição de fase $I_{re} \leftrightarrow N_c$</i>	84
<i>Figura 3.15: Coeficiente de expansão volumétrica (β) determinado numericamente para a amostra AM2 (sem ferrofluido).</i>	84
<i>Figura 3.16: Medidas de densidade para a amostra AM2 (sem ferrofluido) nas fases $N_c \leftrightarrow I$.</i>	86
<i>Figura 3.17: Coeficiente de expansão volumétrica (β) determinado numericamente para a amostra AM2 (sem ferrofluido).</i>	86
<i>Figura 3.18: Medidas de densidade para a amostra AM3 nas fases $N_c \leftrightarrow I$ (Resultados obtidos da Ref 13).</i>	87
<i>Figura 3.19: Coeficiente de expansão volumétrica (β) determinado numericamente para a amostra AM3 .</i>	87
<i>Figura 3.20: Medidas de densidade para a amostra AM4 (MBBA).</i>	89
<i>Figura 3.21: Coeficiente de expansão volumétrica (β) determinado numericamente para a amostra AM4.</i>	89
<i>Figura 3.22: Variação do calor específico nas fases N-I para o MBBA mostrando uma transição de primeira ordem; Medidas realizadas com a técnica de calorimetria de relaxação térmica....</i>	90
<i>Figura 3.23: Índices de refração ordinário ($n_{\perp}$) e extraordinário ($n_{\parallel}$) para a amostra liotrópica AM3 (dados obtidos da Ref. 3.14).</i>	92
<i>Figura 3.24: Birrefringência para a amostra AM3 determinada a partir dos dados da figura 3.25.</i>	93
<i>Figura 3.25: Derivada numérica dos índices de refração ordinário e extraordinário para amostra liotrópica AM3.</i>	93

<i>Figura 3.26: Razão das derivadas numéricas dos índices de refração ordinário e extraordinário para a amostra AM3.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 3.27: Derivada numérica da birrefringência da amostra AM3.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 3.28: Coeficiente de polarizabilidade eletrônica paralela e perpendicular para a amostra AM3, calculada a partir da Eq. 3.12.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 3.29: Índices de refração ordinário ($n_{\perp}$) e extraordinário ($n_{\parallel}$) para a amostra termotrópica AM4 (dados extraídos da Ref. 15 e 16).</i>	<i>99</i>
<i>Figura 3.30: Derivadas numéricas dos índices de refração ordinário e extraordinário para a amostra termotrópica AM4.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 3.31: Coeficiente de polarizabilidade eletrônica paralela (perpendicular) para a amostra AM4 determinado numericamente.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 3.32: microfotografias do perfil de lente térmica gravada na amostra; (A) antes da incidência do laser de excitação; (B) minutos depois da incidência e interrupção do laser de excitação.</i>	<i>103</i>

Lista de tabelas

<i>Tabela 2.1: Composição e temperaturas de transições das amostras preparadas e estudadas; DSnaNa é o composto n-Decil Sulfonato de Sódio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SO}_3^-\text{Na}^+$).</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 3.1: Medidas do índice de refração em temperatura ambiente para a amostra AM2 (sem ferrofluido).</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 3.2: Medidas de C_p em temperatura ambiente através do método de relaxação térmica.....</i>	<i>90</i>

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre propriedades óticas e térmicas de cristais líquidos liotrópicos, em função da temperatura, através da técnica de lente térmica. Propriedades como a difusividade térmica, o coeficiente de temperatura do índice de refração, além do calor específico, índice de refração e densidade foram estudadas. Analisamos as fases isotrópico reentrante - nemático cilíndrico - isotrópico ($I_{re} \leftrightarrow N_c \leftrightarrow I$) na amostra KL/DeOH/H₂O; as fases nemático cilíndrico - isotrópico ($N_c \leftrightarrow I$) na amostra DPA/DeOH/H₂O e nemático - isotrópico $N \leftrightarrow I$ para a amostra MBBA. Observamos uma inversão de sinal nos coeficiente $dn_{\parallel}/dT$, de negativo para positivo, na transição $N_c \leftrightarrow I$ e no coeficiente $dn_{\perp}/dT$ na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. No cristal líquido liotrópico o coeficiente $dn_{\parallel}/dT$ é negativo na fase nemática, positivo próximo da transição $N_c \leftrightarrow I$ e negativo na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Por sua vez, o coeficiente $dn_{\perp}/dT$ é positivo próximo da transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$ e negativo na fase nemática e na transição $N_c \leftrightarrow I$. Verifica-se que este comportamento não é comum nos cristais líquidos termotrópicos (onde $dn_{\perp}/dT > 0$ e $dn_{\parallel}/dT > 0$ em toda a fase nemática (inclusive na transição $N \leftrightarrow I$). Determinamos uma relação entre o coeficiente dn/dT e o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica (ϕ). Calculamos os coeficientes $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$ em função da temperatura a partir de medidas de densidade e índice de refração em cristais líquidos. Encontramos os coeficientes $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$ com ordem de grandeza de $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para as amostras liotrópicas e $10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a amostra termotrópica (MBBA). Em relação às propriedades térmicas, encontramos que a difusividade térmica paralela é maior que a difusividade térmica perpendicular na fase nemática. Outro resultado complementar foi a observação de um efeito pré-transição, que ocorre na transição $N_c - I$, denominado de efeito memória.

Apresentação

Este trabalho tem como objetivo explorar a técnica de lente térmica para determinação da variação do índice de refração com a temperatura (ou coeficiente dn/dT) e a difusividade térmica, em cristais líquidos liotrópicos (CLL) nas fases isotrópico - nemático cilíndrico - isotrópico. Estas fases são encontradas na mistura KL/DeOH/H₂O com as respectivas concentrações em peso: (29,4%)/(6,6%)/(64%). Os cristais líquidos liotrópicos são pouco absorvedores de luz visível, de modo que optamos pela técnica de lente térmica (LT), como técnica principal para análises de propriedades óticas como dn/dT . A técnica de LT é uma técnica sensível, não destrutiva e indicada para estudar estas propriedades em materiais transparentes. Além disso, ela pode medir simultaneamente a difusividade térmica e o coeficiente (dn/dT). No entanto, este último é obtido de forma indireta e depende de outros parâmetros, como a densidade e o calor específico. Sendo assim, também usamos neste trabalho as técnicas de densitometria de amostra vibrante para medir a densidade, a calorimetria para medir o calor específico e a refratometria de ângulo limite para medir o índice de refração. Estas técnicas são por si só importantes, por contribuírem para o estudo de propriedades físicas, no entanto, em conjunto com a LT elas complementam e aumentam as possibilidades de estudar importantes propriedades físicas.

Apresentamos no capítulo 1 uma introdução teórica sobre os cristais líquidos liotrópicos e termotrópicos. Neste capítulo é discutida a particularidade das transições de fases, da propagação da luz em meios anisotrópicos, e da difusividade térmica em cristais líquidos. No capítulo 2 fazemos uma descrição das técnicas experimentais utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Apresentamos os modelos teóricos da técnica de lente térmica, refratometria de ângulo limite, densímetro de amostra vibrante e calorimetria de relaxação térmica. Também é apresentada neste capítulo a metodologia de preparação, o acondicionamento e alinhamento das amostras

estudadas. Os resultados para o comportamento da difusividade térmica, assim como da anisotropia térmica, em função da temperatura, são apresentados no capítulo 3. Neste capítulo temos os resultados para o comportamento dos coeficientes de variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), de polarizabilidade eletrônica (ϕ) e de expansão de volume (β), em função da temperatura, nas transições de fases $I_{re} \leftrightarrow N_c$ e $N_c \leftrightarrow I$. Para dar suporte à interpretação dos resultados de lente térmica, referentes ao comportamento do coeficiente (dn/dT), desenvolvemos um modelo que relaciona (dn/dT) com β e os índices de refração extraordinário e ordinário, possibilitando determinar o coeficiente de polarizabilidade eletrônica ϕ . Este modelo está apresentado no capítulo 3 e permitiu determinar os coeficientes de polarizabilidade eletrônica $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$ em cristais líquidos liotrópicos (CLL) e cristais líquidos termotrópicos (CLT). No capítulo 4 temos as conclusões deste trabalho, assim como novas perspectivas de trabalho nessa linha de pesquisa em cristais líquidos liotrópicos.

CAPÍTULO 1

Introdução aos cristais líquidos e suas propriedades óticas e térmicas

1.1 - Introdução

O mundo moderno, principalmente nesta virada de milênio, dita as regras para os novos avanços tecnológicos. Inserido neste processo, na área de eletro - eletrônica, o desenvolvimento das pesquisas em cristais líquido (CL), proporcionou o aparecimento de novas tecnologias de automatização e miniaturização de equipamentos cada vez mais sofisticados. Seu uso nesses dispositivos representa economia de espaço e energia, indispensáveis para o mundo de hoje. Computadores e televisores antes volumosos e pesados, em função das grandes telas dos tubos de raios catódicos, são hoje construídos com telas de cristal líquido e cabem muitas vezes na palma da mão. O cristal líquido foi descoberto em 1888, pelo botânico austríaco F. Reinitzer, mas foi somente após 1971 que se deu o início das primeiras aplicações dos cristais líquidos nos mostradores eletro-óticos [1.1, 1.2], fruto de uma idéia inovadora de colocar cristal líquido entre dois vidros com eletrodos condutores e transparentes, constituindo-se a célula de cristal líquido nemático torcido, cujas moléculas se alinham com um campo elétrico aplicado através dos eletrodos condutores.

Basicamente, os primeiros mostradores de cristal líquido (LCD) funcionavam como chaves digitais de 8 segmentos, fechando ou abrindo a passagem de luz sobre um espelho refletor. O resultado desta idéia despertou o interesse da indústria, em pesquisar mostradores óticos, culminando na introdução das primeiras calculadoras LCD na década de 70. Desde então a indústria vem se modernizando e elaborando novas tecnologias de construção de telas de LCD monocromáticas e cromáticas, de pequeno, médio e grande porte. Podemos ver em nossas casas mostradores óticos presentes em vários equipamentos, desde um simples relógio até refrigeradores ou um pequeno forno de microondas.

Desde o surgimento desse interessante material que é o cristal líquido, muitas de suas propriedades físicas têm sido descobertas e estudadas. Vários tipos de cristais líquidos foram analisados e propostos, e alguns deles são bastante parecidos com membranas biológicas. Isto é por demais interessante, haja vista serem tais membranas características de seres vivos, enquanto que o cristal líquido é formado por moléculas agrupadas quimicamente e fazem parte de objetos inanimados. A similaridade das membranas biológicas com cristais líquidos pode proporcionar um estudo comparativo na área biológica. O estudo do cristal líquido em função da temperatura, pode ser uma alternativa indireta de estudar o comportamento de uma célula biológica em condições extremas de temperatura [1.3].

Os cristais líquidos estão divididos em cristais líquidos termotrópicos e cristais líquidos liotrópicos. Temos hoje um grande conhecimento sobre os CLT, principalmente devido ao interesse da indústria de painéis planos. Por outro lado, a pesquisa em CLL também é interessante, pois esses sistemas apresentam maior diversidade de mesofases que os termotrópicos. Estudos experimentais contemplando o calor específico, o índice de refração, a absorção ótica e a condutividade térmica têm sido pouco explorados nestes sistemas, principalmente por serem medidas relativamente difíceis de serem feitas, já que os CL mostram-se sensíveis à ação de campos externos.

Os cristais líquidos liotrópicos são formados à base de água e apresentam baixa absorção ótica no visível. A anisotropia em suas propriedades elétricas, óticas e térmicas sofre influências do alinhamento molecular (micelar). Fenômenos de reorientações no diretor da fase são facilmente provocados pela ação de campos externos (ótico, térmico, ou magnético). Desta forma, somente técnicas sensíveis, não destrutivas e sem contato, podem ser fortes candidatas a compor o instrumental de medidas térmicas ou óticas nestes sistemas.

1.2 – Cristal líquido

Os cristais líquidos têm como característica principal o fato de serem fases intermediárias entre o sólido e o líquido, denominadas de mesofases, apresentando anisotropia em suas propriedades óticas, térmicas, elétricas e magnéticas. Possuem a ordem de longo alcance orientacional, encontrada no sólido cristalino, e a fluidez dos líquidos convencionais. Tudo isso classifica o cristal líquido como um fluido complexo com ordem estrutural no seu alinhamento molecular. Existindo entre o sólido e o líquido, os cristais líquidos são às vezes tratados por alguns autores como o “quarto” estado da matéria. É comum também a denominação de mesofase (fase intermediária entre as fases do sólido e o líquido isotrópico).

Historicamente, Reinitzer e Lehman [1.4,1.5], foram os primeiros descobridores e observadores destas fases intermediárias, posteriormente divididas em duas classes principais: mesofases termotrópicas e mesofases liotrópicas. Tais mesofases são classificadas como fases esmética, colestérica e nemática [1.6]. Estas fases estão classificadas e catalogadas com respeito à sua textura ótica, observada em um microscópio de transmissão, com polarizadores cruzados [1.7]. Estas fases foram primeiramente observadas nos termotrópicos, e depois nos liotrópicos no final da década de 60 [1.8].

Cada uma destas fases apresenta uma direção média nas flutuações dos eixos moleculares em uma dada direção, definindo o diretor da fase, denotado por (**n**). Qualquer flutuação térmica nesses eixos influencia o alinhamento do sistema. A avaliação deste alinhamento é definida em termos do parâmetro de ordem microscópico S [1.9]:

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

Eq. 1.1

onde θ é o ângulo entre o eixo da molécula e o diretor **n** da fase. Quando as moléculas estão todas alinhadas temos $\theta=0$ e conseqüentemente ficamos com $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, maximizando o valor $S=1$.

Por outro lado, quando as moléculas se distribuem aleatoriamente, temos $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, refletindo a desordem isotrópica (com $S=0$). A figura 1.1 descreve o alinhamento característico da fase nemática. Campos elétricos ou magnéticos, quando aplicados nos CL, são capazes de alinhar as moléculas (ou micelas), maximizando o parâmetro de ordem.

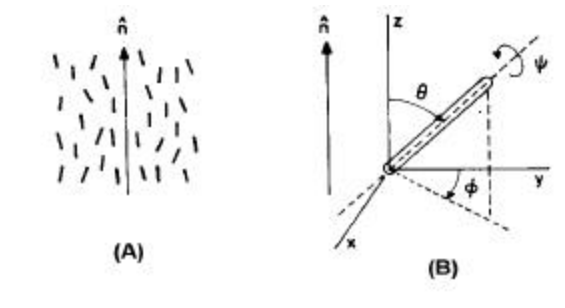


Figura 1. 1: (A) Diagrama esquemático mostrando o diretor da fase nemática; (B) Representação gráfica mostrando a orientação do eixo da molécula em relação ao diretor **n** da fase (Ref. 1.9).

A aplicação do campo elétrico externo faz os momentos de dipolo elétrico permanentes se alinharem com o campo. Ordinariamente, a resposta destes dipolos varia com o tamanho das moléculas. O tamanho e a natureza destas moléculas influencia o tipo da fase estabelecida e sua polarizabilidade elétrica. Somente sistemas com moléculas longas, com um corpo central rígido, grande, e com extremidades levemente flexíveis podem formar mesofases termotrópicas.

1.2.1 - Cristais líquidos termotrópicos

O cristal líquido termotrópico é formado fundindo-se um composto sólido. Abaixo da região de fusão encontra-se a fase sólida e muito acima a fase isotrópica. Tais compostos têm como unidade básica uma molécula, e a temperatura e pressão como agentes indutores das mesofases. A estrutura química básica dos CLT é representada pela seguinte esquematização (figura 1.2), onde **R** é chamado de grupo radical, **A** e **B** são chamados de anéis aromáticos, **Z** é um grupo de ligação e **X** é um grupo terminador [1.10].

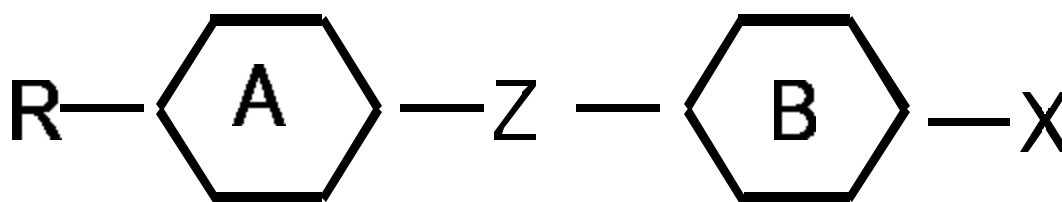


Figura 1.2: Diagrama da estrutura química de um CLT. Os anéis de benzeno formam o corpo rígido das moléculas enquanto os grupos **R** e **X** são moléculas levemente flexíveis.

Compostos do tipo C_nH_{2n+1} e $C_nH_{2n+1}O$ são exemplos de grupo radical (por exemplo: $CH_3(CH_2)-$, $CH_3(CH_2)O-$). Grupos como etileno (C_2H_4), ou moléculas de ésteres, e os anéis aromáticos totalmente saturados como o ciclohexano, ou os

insaturados como o fenil, são exemplos de grupos de ligação. Grupos terminadores como as alquilas, levemente polares, são grupos que estabelecem uma pequena anisotropia dielétrica, enquanto grupos como o ciano (CN) e os halogênios (F, Cl, Br, I), mais polares, proporcionam uma anisotropia dielétrica maior.

Outra característica marcante no termotrópico é o polimorfismo de fase, apresentando transições monotrópicas e enantiotrópicas: monotrópicas quando as transições ocorrem somente durante o resfriamento da fase isotrópica; enantiotrópicas quando as transições ocorrem tanto no resfriamento quanto no aquecimento. Um cristal líquido termotrópico bastante conhecido, e de grande anisotropia ótica, é o composto p-metoxi benzilideno p-butilanilina (MBBA).

1.2.2 - Cristais líquidos liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são formados por moléculas anfifílicas presentes em um meio aquoso. A maioria dos nomes das fases liotrópicas vem da semelhança com as texturas das fases termotrópicas. As diferenças básicas entre o CLL e o CLT concentram-se nos seguintes aspectos: no CLL o parâmetro indutor da fase é a concentração dos componentes químicos, em condições apropriadas de temperatura e pressão. Entretanto, uma vez fixadas as concentrações, a temperatura também determina a existência particular da fase; a unidade básica nos CLL é um agregado molecular anfifílico, denominado de micela. A concentração e a organização destas micelas determinam os diferentes tipos das fases liotrópicas. No CLT, a formação da fase é função da interação molecular, enquanto no CLL a formação acontece devido à interação orgânica (molecular) com o meio aquoso, geralmente chamada de interação hidrofóbica.

Os anfifílicos são moléculas com dois grupos de solubilidades diferentes. Um grupo polar e uma cadeia apolar. A figura 1.3 ilustra exemplos de moléculas

anfífilas (KL, DeOH) que, quando misturadas com as moléculas de água (H_2O), formam importantes fases liotrópicas. As partes hidrofílicas da molécula são altamente solúveis em água ou solventes polares, enquanto à parte lipofílica é altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solvente apolar. Essas moléculas são geralmente formadas por uma seqüência de hidrocarbonetos ligados a uma cabeça (grupo) polar $[CH_3 - (CH_2)_n - CO - O -]_m X^{m+}$, onde m é a valência do grupo polar.

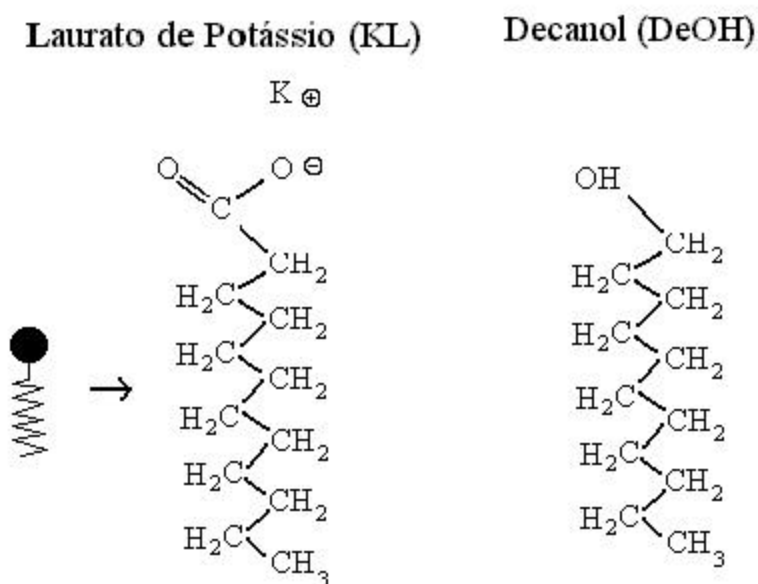


Figura 1.3: Representação das moléculas anfífilas laurato de potássio ($CH_3-(CH_2)_{10} - CO-O-K$) e decanol (DeOH).

Os CLL podem formar três tipos de mesofases [1.11]: duas uniaxiais e uma biaxial. A fase uniaxial forma-se por meio das flutuações orientacionais da micela ou (superestrutura) antes de atingir a concentração micelar crítica (CMC). Todavia, poderemos ter a fase nemática discótica ou nemática cilíndrica em torno desta concentração. A figura 1.4 mostra um diagrama de fase para a mistura (KL/DeOH/ D_2O), apresentando as fases nemáticas cilíndricas e discótica, biaxial, isotrópico e isotrópico reentrante. Podemos observar, que a temperatura e a

concentração dos constituintes determinam a característica da fase formada. As mesofases liotrópicas podem ter várias formas, de modo que algumas delas se orientam paralelamente ao campo magnético, tendo anisotropia diamagnética positiva ($\Delta\chi > 0$), sendo classificadas como de tipo I [1.12]. Outras se alinham perpendicularmente à direção das linhas de campo magnético, apresentando anisotropia diamagnética negativa ($\Delta\chi < 0$), sendo classificadas como de tipo II [1.13].

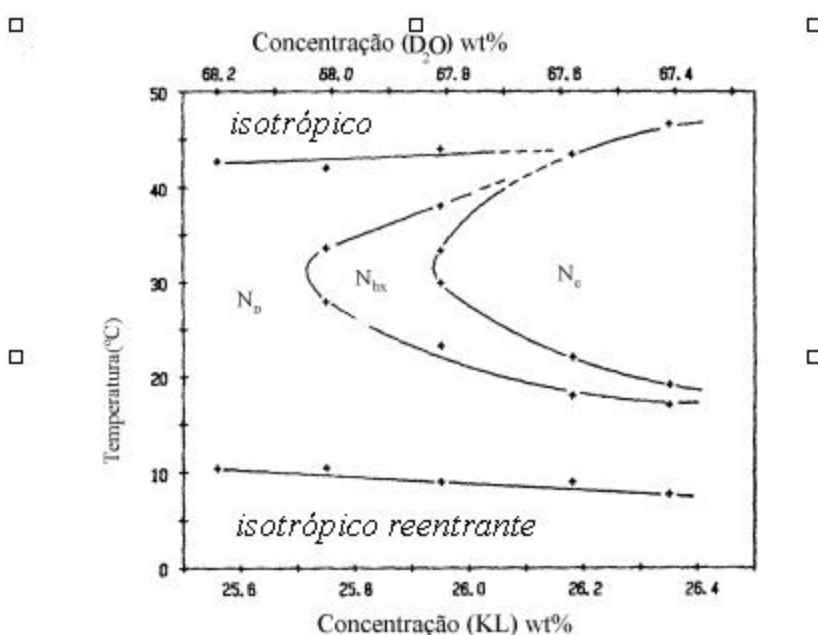


Figura 1.4: Diagrama de fase para a solução KL / DeOH / D₂O; nemática discótica (N_D); nemática cilíndrica (N_o) e nemática biaxial (N_{bx}); (Ref. 1.11).

A figura seguinte, 1.5, mostra um diagrama esquemático para as várias formas da micela: discótica, cilíndrica, lamelar ou hexagonal. A fase nemática discótica (figura 1.5(A)) é formada por aglomerados micelares em forma de disco. A figura 1.5(B) mostra a fase nemática cilíndrica, onde as moléculas organizam-se formando uma micela com simetria cilíndrica. Na fase lamelar (figura 1.5(C)) temos um plano de

grupo polar formando o plano lamelar. A figura 1.5(D) mostra a fase hexagonal, onde a disposição micelar em forma de hexágono se repete dentro da estrutura da fase.

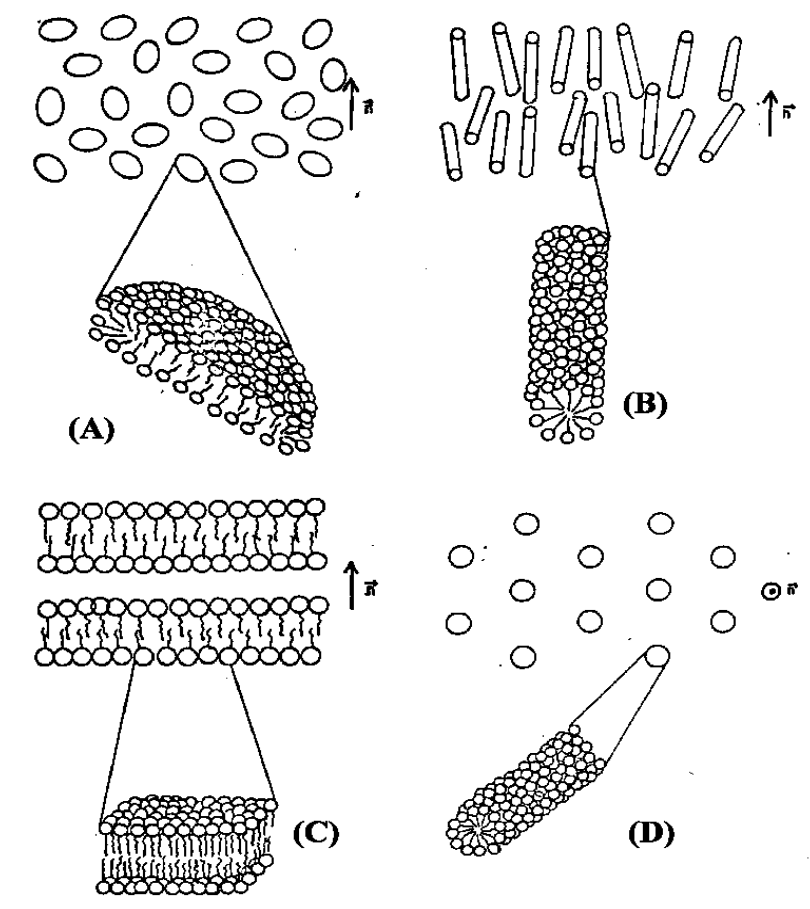
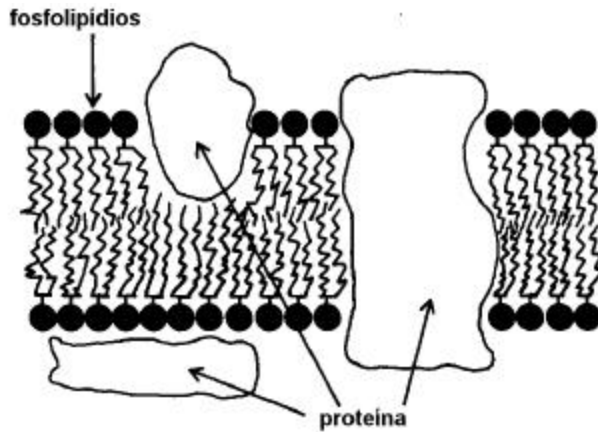


Figura 1.5: A) micela discótica e fase nemática discótica (N_d), B) micela cilíndrica e fase nemática cilíndrica (N_c), C) fase lamelar (L), D) fase hexagonal (H).

A mistura lipídio mais água gera camadas moleculares que se agrupam em filas, formando uma dupla camada, com os grupos polares para fora e a cadeia apolar para dentro. As membranas celulares, presentes em nossas células orgânicas, são formadas por essas camadas. A figura 1.6 mostra um diagrama esquemático de uma membrana celular, que ao ser comparada com a figura 1.5(C) mostra sua semelhança com a fase lamelar.



Nesta figura observamos que a membrana celular possui uma molécula com cabeça polar ligada a dois ramos moleculares idênticos, onde a extremidade não ligada à cabeça polar apresenta característica apolar.

Figura 1.6: Diagrama esquemático de uma membrana celular, mostrando uma bicamada de fosfolípido com proteínas embebidas na camada.

1.2.3 - Fase nemática

O nemático liotrópico tem as mesmas características orientacionais do nemático termotrópico, sendo que no primeiro temos as micelas fazendo o papel das moléculas nos CLT. As micelas (ou moléculas) se agrupam paralelas umas às outras como bastões livres para se deslocarem uns sobre os outros ao longo de seu eixo. Caracterizam-se por não apresentarem correlação posicional entre os centros de massa, como moléculas em um líquido convencional. A figura 1.7 mostra um diagrama esquemático para a fase nemática.



Figura 1.7: Diagrama esquemático representando as moléculas (micelas) para fase nemática.

1.2.4 - Fases esmética e colestérica

Na fase esmética, as moléculas concentram-se em camadas que se alinham umas com as outras. Mas, à medida que as moléculas perdem a ordem posicional de longo alcance, dentro destas camadas, degenera-se em variantes da fase esmética (esmética A e esmética C). Estas fases também apresentam semelhanças com as membranas celulares.

A fase colestérica é termodinamicamente equivalente à fase nemática, diferindo desta por apresentar particular atividade ótica, devido às moléculas quirais (molécula opticamente ativa, cuja propriedade é rodar a polarização da luz incidente no sentido levógiro ou destrógiro) que rodam a fase nemática local, dotando-a de uma unidade de periodicidade. Consequentemente, o cristal líquido adquire uma estrutura em hélice, apresentando um eixo helicoidal perpendicular ao diretor. A figura 1.8 mostra a representação esquemática para as fases esméticas e colestérica.

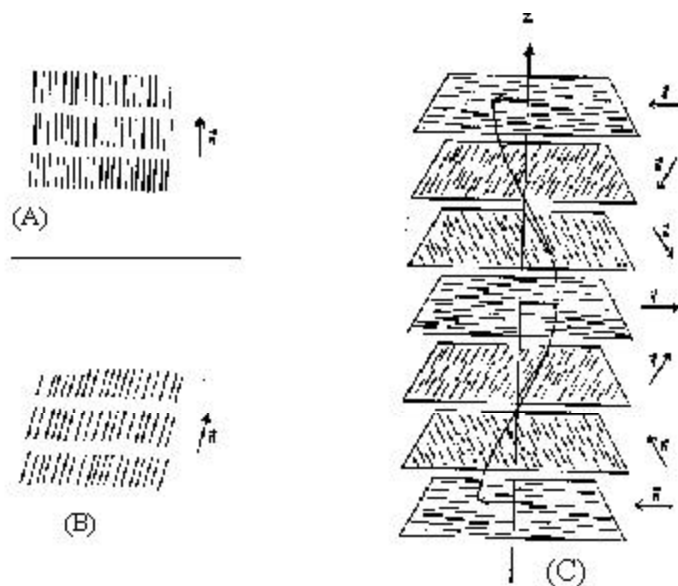


Figura 1.8: A) Diagrama esquemático para a mesofase esmética A (S_A); B) para a mesofase esmética C (S_C) e C) para a fase colestérica (Ref 1.9).

Uma característica da fase colestérica é que a estrutura helicoidal da fase se desenrola com a temperatura, mudando as propriedades óticas da fase. Tal efeito é geralmente usado para construir os termômetros de cristal líquido, nos quais uma escala de cores representa a escala de temperatura.

1.2.5 - Fase isotrópica

Na fase isotrópica as moléculas adquirem energia suficiente para vencer as atrações que restringiam seus movimentos, diminuindo a anisotropia da mesofase termotrópica constituindo-se na fase isotrópica. Esta fase tem como característica principal a inexistência de ordem orientacional de longo alcance. Como não possui anisotropia orientacional, a fase isotrópica tem mais simetria que a fase nemática. A fase isotrópica é esperada somente em regimes de altas temperaturas onde a entropia é maior. Alguns CLL apresentam a fase isotrópica em regimes de baixas temperaturas, tendo a concentração como um fator preponderante desta característica. A figura 1.9 mostra um diagrama esquemático para a fase isotrópica.

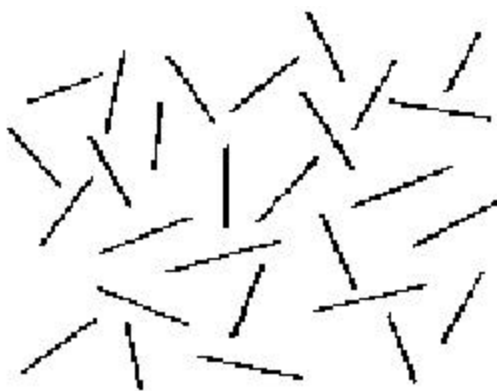


Figura 1.9: Diagrama esquemático das moléculas (micelas) para a fase isotrópica (Ref. 1.9).

A mistura Laurato de Potássio (KL), decanol (DeOH) e água (D_2O) é um exemplo de como os CLL apresentam a fase isotrópica em baixas temperaturas, em uma dada concentração, como mostra o diagrama de fase da figura 1.4. Acredita-se que o surgimento da fase isotrópica em baixa temperatura deve-se à ausência de anisotropia na micela, devido a um rearranjo em sua forma física. Estas micelas se aproximam da forma esférica na fase isotrópica e de formas anisotrópicas na fase nemática (ou em outras mesofases).

1.3 - Ferronemáticos

Em geral campos magnéticos relativamente intensos ($H > 10^4 G$) são necessários para orientar as fases liotrópicas, devido à baixa anisotropia da susceptibilidade magnética. Uma maneira de reduzir o campo magnético para a orientação das fases é através da adição de ferrofluido, proposto teoricamente por F. Brochard e P. G. de Gennes [1.14]. Geralmente, as amostras com ferrofluido se orientam com campos magnéticos em torno de $10^2 G$. Os primeiros trabalhos que fizeram uso de ferrofluido para facilitar o alinhamento das micelas, com excelentes resultados, foram realizados a partir de 1979 em liotrópicos [1.15]. Estes trabalhos determinam a concentração mínima de 0.05% de ferrofluido em relação ao peso total da amostra para orientar a mesofase liotrópica.

Os ferrofluidos são suspensões coloidais de partículas magnéticas em líquidos, com dimensões da ordem de $100 \text{ \AA}$, e com alta susceptibilidade magnética. O acoplamento entre as micelas do CLL e as partículas do ferrofluido, indutoras de orientação na fase nemática, é de natureza mecânica. Os ferrofluidos podem ser surfactados [1.16] ou iônicos [1.17, 1.18]: ferrofluidos surfactados são obtidos a partir de pó de ferrite, com grãos de diâmetro da ordem de $100 \text{ \AA}$ revestidos com moléculas surfactantes (por exemplo, o ácido oléico cujas moléculas têm comprimento de $20 \text{ \AA}$).

Em geral, os ferrofluidos são formados com grãos de Fe_3O_4 (magnetita) ou $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemita) dispersos em líquidos não aquosos (por exemplo, querosene). Para a obtenção de ferrofluidos aquosos realiza-se o processo de surfactação dos grãos magnéticos duas vezes. Este revestimento evita a aglomeração das partículas, deixando-as suspensas no líquido. Os ferrofluidos iônicos são revestidos por íons e são sintetizados quimicamente. A figura 1.10 mostra uma ilustração do ferrofluido surfactado e iônico.

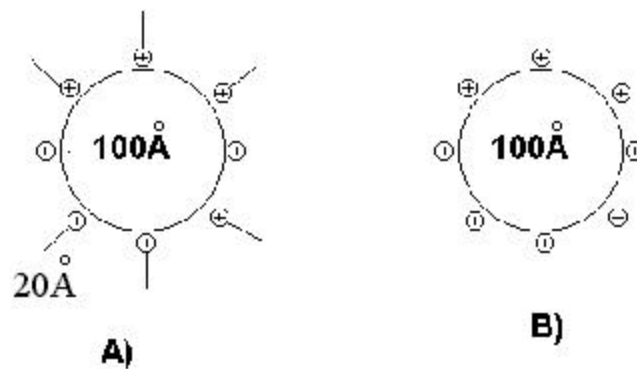


Figura 1.10: Representação dos grãos magnéticos de ferrofluido; A) ferrofluido surfactado; B) ferrofluido iônico.

1.4 - Características das transições de fases

As transições mais conhecidas (fusão, vaporização e sublimação) acontecem a temperatura e pressão constantes, com variação na entropia e no volume. Geralmente, as transições de fase são caracterizadas por alguma mudança em um de seus potenciais termodinâmicos, na transição de uma fase ordenada para uma outra mais ordenada, ou desordenada. Nos cristais líquidos liotrópicos as transições de fase nemática uniaxiais-biaxiais são de segunda ordem e as nemáticas uniaxiais – isotrópicas são de primeira ordem [1.19].

Do ponto de vista termodinâmico, uma descontinuidade na entropia, volume (densidade), ou na derivada de primeira ordem da função de Gibbs define uma transição de primeira ordem. A função de Gibbs $G=G(P,T)$, relaciona-se com a entropia e volume da seguinte forma [1.20]:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{Eq. 1. 2}$$

e

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{Eq. 1. 3}$$

Uma vez que $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ e $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, podemos escrever:

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \quad \text{Eq. 1. 4}$$

e

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial P} \quad \text{Eq. 1. 5}$$

que relaciona o calor específico e o coeficiente de expansão térmica com a segunda derivada da função de Gibbs. Chamamos transição de primeira ordem quando a primeira derivada da função de Gibbs for descontínua durante a transição, em função das variações de entropia e volume. Denomina-se transição de fase de segunda ordem quando tivermos a primeira derivada contínua e a segunda descontínua.

Quando a transição de fase é induzida pela temperatura, a fase de maior temperatura mostra menos ordenamento do que a fase de temperatura menor. Uma das alternativas, para descrever a ordem da fase, é definindo um parâmetro de ordem nulo para a fase desordenada e não nulo para a fase ordenada. Para os CL, usa-se o parâmetro de ordem S , que vale zero para a fase isotrópica e no máximo um para a fase ordenada (nemático). Observa-se uma transição de primeira ordem, quando temos uma mudança descontínua, na temperatura de transição, e de segunda ordem para uma mudança contínua. A figura 1.11 esboça o comportamento do parâmetro de ordem, durante uma transição de fase em cristais líquidos.

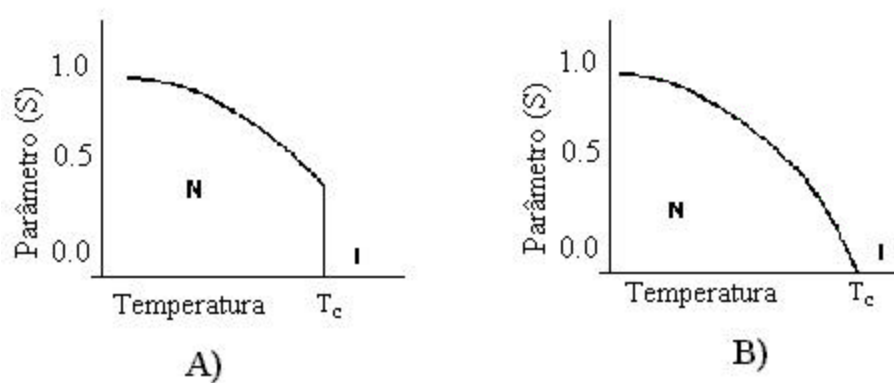


Figura 1.11: Representação da variação do parâmetro de ordem S com a temperatura; A) ilustra uma transição de fase de primeira ordem; B) ilustra uma transição de fase de segunda ordem.

1.5 - Índice de refração em meios isotrópicos

Define-se o índice de refração em meios isotrópicos através da seguinte relação:

$$n = \frac{c}{v}$$

Eq. 1. 6

onde c é a velocidade da luz no vácuo e v a velocidade da luz no meio.

Do ponto de vista microscópico, o índice de refração é a resposta aos efeitos da polarização induzida pelo campo elétrico externo sobre a distribuição eletrônica do átomo (ou molécula). A polarização induzida dá origem a momentos de dipolos ($\vec{q}$) induzidos na molécula, relacionados com o campo elétrico local, $\vec{E}_{local}$, da seguinte forma:

$$\vec{q} = \alpha \vec{E}_{local} \quad Eq. 1. 7$$

onde α ($C \ m^2 \ V^{-1}$) é a polarizabilidade elétrica. Define-se a polarização $\vec{P}$ ($C \ m^{-2}$) do meio, como o momento de dipolo por unidade de volume:

$$\vec{P} = N\vec{q} = N\alpha\vec{E}_{local} \quad Eq. 1. 8$$

onde N é o número de moléculas ou átomos por unidade de volume.

O campo local relaciona-se com o campo macroscópico no meio ($\vec{E}$) e a polarização induzida da seguinte forma [1.21]:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad Eq. 1. 9$$

Além disso, a polarização se relaciona com o campo elétrico $\vec{E}$ através da constante dielétrica ϵ da seguinte forma:

$$\vec{P} = (\epsilon - 1)\epsilon_0\vec{E} \quad Eq. 1. 10$$

Substituindo-se a Eq. 1.9 na 1.8, obtemos:

$$\vec{P} = N\alpha \left(\vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right) \quad \text{Eq. 1. 11}$$

Usando-se a Eq. 1.10 na Eq. 1.11 e eliminando o campo elétrico, chega-se à seguinte expressão:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad \text{Eq. 1. 12}$$

Essa é a equação de Clausius-Mossotti e relaciona a polarizabilidade elétrica com a constante dielétrica ou o índice de refração, conforme a relação abaixo:

$$\epsilon = n^2 \quad \text{Eq. 1. 13}$$

Podemos reescrever a equação de Clausius-Mossotti na forma da equação de Lorenz-Lorentz da seguinte forma [1.21,1.22, 1.23]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad \text{Eq. 1. 14}$$

Esta equação relaciona um parâmetro macroscópico (índice de refração), com um parâmetro microscópico (polarizabilidade elétrica) e permite a determinação da polarizabilidade elétrica conforme a expressão abaixo:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad \text{Eq. 1. 15}$$

Por outro lado, a polarizabilidade elétrica relaciona-se com a refratividade molar R ($\text{m}^3\text{mol}^{-1}$) da seguinte forma:

$$R = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha \quad \text{Eq. 1. 16}$$

onde N_A é o número de Avogadro. Usando a relação $n = (N/N_A) = (\rho/M)$ como número de moles por unidade de volume, e substituindo na equação Eq 1.14, obtemos:

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{R\rho}{M} = \frac{R}{v} \quad \text{Eq. 1. 17}$$

onde M é o peso molar (kg mol^{-1}), v é o volume molar e ρ a densidade. Explicitando-se o índice de refração, obtemos:

$$n^2 = \left(\frac{v + 2R}{v - R} \right) \quad \text{Eq. 1. 18}$$

Derivando n^2 em relação a T , na Eq. 1.18, ficamos com:

$$\frac{dn}{dT} = C_1 \left[\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} - \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \right] \quad \text{Eq. 1. 19}$$

onde,

$$C_1 = \frac{1}{6n} (n^2 - 1)(n^2 + 2) \quad \text{Eq. 1. 20}$$

é uma constante positiva que depende somente do índice de refração. O coeficiente de temperatura da polarizabilidade elétrica é definido da seguinte forma [1.24, 1.25]:

$$\phi = \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad \text{Eq. 1. 21}$$

Usando este coeficiente (ϕ) e o coeficiente de expansão volumétrica β (Eq. 1.5) podemos reescrever a Eq. 1.19 na forma:

$$\frac{dn}{dT} = C_1(\phi - \beta) \quad \text{Eq. 1. 22}$$

Esta expressão descreve o comportamento do índice de refração em função da temperatura (em líquidos ou sólidos), ou seja, a variação do índice de refração com a temperatura irá depender da diferença entre o coeficiente de polarizabilidade elétrica e o coeficiente de expansão volumétrica. O termo que for maior dentro dos parênteses, na Eq 1.22, irá definir o sinal do coeficiente termo-ótico dn/dT .

1.6 – Índice de refração em meios anisotrópicos: cristais líquidos

A relação do campo elétrico macroscópico com o campo local em meios anisotrópicos é dada por [1.26]:

$$\vec{E}_{local} = \frac{1}{3}(\langle \epsilon \rangle + 2) \vec{E} \quad \text{Eq. 1. 23}$$

onde: $\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{3}(\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})$ representa a constante dielétrica média das três direções (eixos) do meio com simetria axial; $\epsilon_{\parallel}$ é a constante dielétrica paralela ao eixo ótico (o eixo de simetria) e $\epsilon_{\perp}$ é a constante dielétrica perpendicular a este eixo. A Eq. 1.23 é obtida substituindo-se a Eq. 1.10 na 1.9, e usando-se $\langle \epsilon \rangle$ no lugar de ϵ . Esta é uma aproximação que considera a constante dielétrica isotrópica para efeito do cálculo da contribuição da polarização no campo local. Entretanto, a polarização e o próprio

campo elétrico macroscópico continuam a expressar a anisotropia do meio através da anisotropia em ϵ e α .

Tomando o campo local, Eq. 1.23, e seguindo os procedimentos da seção anterior (1.5), reescreve-se a equação de Clausius-Mossotti para meios anisotrópicos como:

$$\frac{(\epsilon_i - 1)}{(\langle \epsilon \rangle + 2)} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_i \quad \text{Eq. 1. 24}$$

com $i = \parallel, \perp$ para as direções paralela ou perpendicular (ao eixo ótico ou eixo de simetria). Usando a Eq 1.13, Vulks [1.27] reescreveu e adaptou a equação de Lorenz-Lorentz para cristais líquidos na forma:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_i \quad \text{Eq. 1. 25}$$

onde

$$\langle n^2 \rangle = \frac{1}{3} (n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2) \quad \text{Eq. 1. 26}$$

é o valor médio do índice de refração; $n_{\parallel}$ é o índice de refração extraordinário (n_e); $n_{\perp}$ é o índice de refração ordinário (n_o); $\alpha_{\parallel}$ é a polarizabilidade elétrica paralela e $\alpha_{\perp}$ é a polarizabilidade elétrica perpendicular ao eixo ótico. Nos cristais líquidos nemáticos a direção paralela é a direção do diretor $\mathbf{n}$ da fase nemática (representando a direção do eixo de simetria).

Define-se birrefringência ótica como sendo a diferença $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$. Podemos encontrar sistemas com birrefringência positiva ($n_{\parallel} > n_{\perp}$) ou birrefringência negativa ($n_{\parallel} < n_{\perp}$). Cristais líquidos liotrópicos nemáticos cilíndricos apresentam $\Delta n < 0$ e os nemáticos discóticos apresentam $\Delta n > 0$. A figura 1.12 ilustra estas duas situações.

As superfícies dos elipsóides representam o vetor de onda $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = (2\pi/\lambda_o)(n_x, n_y, n_z)$ da luz propagando-se em cada direção [1.28]. Aqui, λ_o é o comprimento de onda da luz no vácuo.

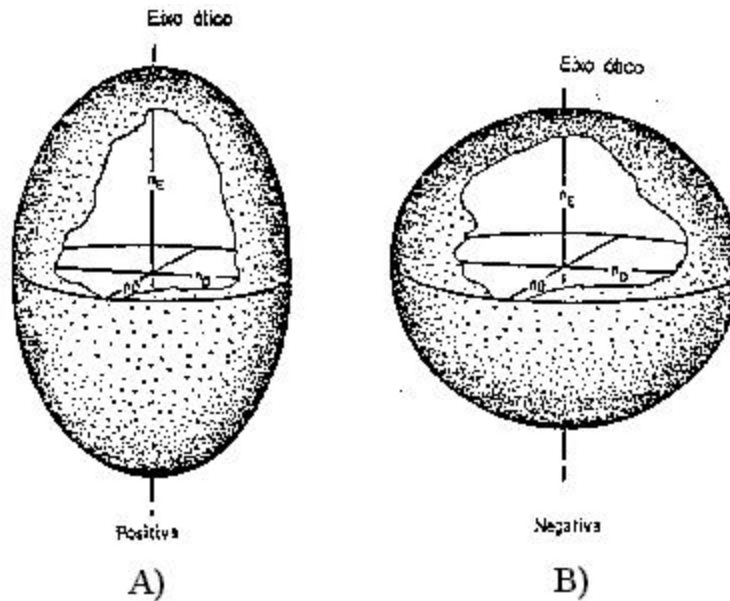


Figura 1.12: A) E lipsóide do índice de refração com $\Delta n > 0$ (índice $n_{\parallel} > n_{\perp}$); B) E lipsóide do índice de refração com $\Delta n < 0$ (índice $n_{\parallel} < n_{\perp}$) (Ref. 1.29).

A figura 1.13 apresenta o comportamento dos índices de refração extraordinário e ordinário em função da temperatura para os CLT (PAA) na fase nemática (com birrefringência $\Delta n > 0$) e na fase isotrópica.

Podemos observar que o índice de refração extraordinário apresenta o coeficiente $dn_{\parallel}/dT > 0$ e o índice de refração ordinário apresenta o coeficiente $dn_{\perp}/dT < 0$ em toda a fase nemática. A fase isotrópica apresenta o coeficiente $dn_{iso}/dT < 0$.

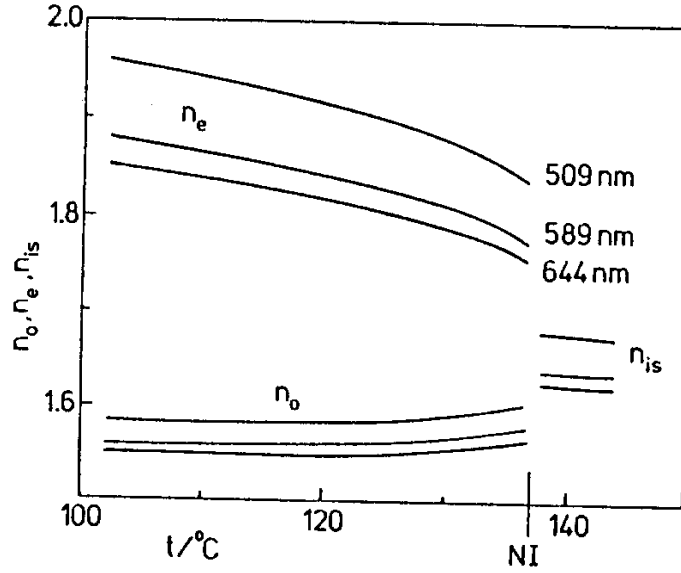


Figura 1.13: Índice de refração das fases nemática e isotrópica do CL T P A A para 3 comprimentos de onda no visível (Ref 1.26).

Derivando as Eq. 1.24 e 1.25 com relação à temperatura podemos encontrar $dn_{\parallel}/dT$ e $dn_{\perp}/dT$. Isto será feito em detalhes quando analisarmos os resultados de lente térmica em CLL.

A anisotropia nas propriedades óticas dos CL se deve à anisotropia de cada molécula (micela). Devido ao efeito de orientação, as polarizabilidades $\alpha_{\parallel}$ e $\alpha_{\perp}$ nas Eqs. 1.24 e 1.25 representam o valor efetivo nas direções paralela e perpendicular ao diretor da fase. Estas quantidades se relacionam com as polarizabilidades longitudinal (α_l) e transversal (α_t) ao eixo de simetria das moléculas e o parâmetro de ordem da seguinte forma [1.26]:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{1}{3}[\alpha_l(1 + 2S) + \alpha_t(2 - 2S)] \quad \text{Eq. 1. 27}$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{1}{3}[\alpha_l(1 - S) + \alpha_t(2 + S)] \quad \text{Eq. 1. 28}$$

Conseqüentemente, o coeficiente de temperatura da polarizabilidade elétrica para a fase nemática é escrito na forma:

$$\phi_{\parallel} = \frac{1}{\alpha_{\parallel}} \frac{d\alpha_{\parallel}}{dT} = \frac{1}{[\alpha_i(1+2S) + \alpha_t(2-2S)]} \frac{d}{dT} ([\alpha_i(1+2S) + \alpha_t(2-2S)]) \quad \text{Eq. 1. 29}$$

e

$$\phi_{\perp} = \frac{1}{\alpha_{\perp}} \frac{d\alpha_{\perp}}{dT} = \frac{1}{[\alpha_i(1-S) + \alpha_t(2+S)]} \frac{d}{dT} [\alpha_i(1-S) + \alpha_t(2+S)] \quad \text{Eq. 1. 30}$$

1.7 - Difusão térmica em cristais líquidos

O fluxo de calor por unidade de área ($\text{J m}^2 \text{s}^{-1}$) é dado pela lei de Fourier como:

$$\vec{q} = -k \vec{\nabla} T \quad \text{Eq. 1. 31}$$

onde κ é a condutividade térmica do material ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e $\vec{\nabla} T$ é o gradiente de temperatura. A variação da quantidade de calor dentro de um elemento de volume, por unidade de tempo, dQ/dt , é igual ao fluxo que entra (Q_i) menos o que sai (Q_o), mais a taxa do calor gerado internamente por unidade de volume (Q_g). A figura 1.14, mostra uma representação de um elemento de volume $dV = dx dy dz$ para um meio homogêneo e isotrópico.

Considerando o eixo x , temos que o calor que entra na face $dydz$, no tempo dt , é dado pela lei de Fourier como [1.30]:

$$dQ_x = -dydz\kappa \frac{\partial T}{\partial x} dt \quad \text{Eq. 1. 32}$$

e o calor que sai pela na face $(x+dx)$ é dado por:

$$dQ_{x+dx} = dQ_x + \frac{\partial (dQ_x)}{\partial x} dx \quad \text{Eq. 1. 33}$$

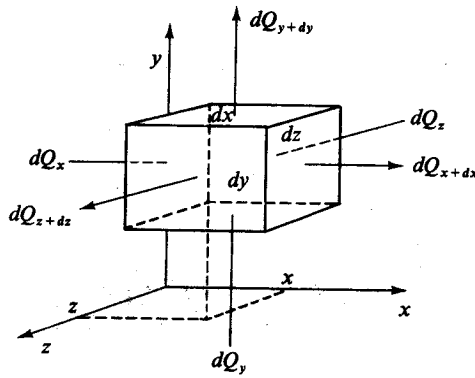


Figura 1.14: Condução de calor através de um elemento de volume ($dV = dxdydz$)

Substituindo a Eq. 1.32 na 1.33 temos:

$$dQ_{x+dx} = -dydz \left[\kappa \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \right] dt \quad \text{Eq. 1. 34}$$

Fazendo a diferença do calor que entra, menos o que sai ($dQ_x - dQ_{x+dx}$) no eixo x , ficamos com:

$$dQ_x - dQ_{x+dx} = -dxdydz \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) dt \quad \text{Eq. 1. 35}$$

O calor gerado dentro do volume dV no tempo dt é dado por:

$$dQ_g = Q_g dx dy dz dt \quad \text{Eq. 1. 36}$$

A variação da quantidade de calor total dQ_t dentro do volume dV no tempo dt se relaciona com o calor específico C_p e com a densidade ρ do meio através da seguinte equação:

$$dQ_t = \rho C_p dx dy dz \frac{\partial T}{\partial t} dt \quad \text{Eq. 1. 37}$$

Considerando todas as faces do elemento de volume dV e usando $(Q_i - Q_o + Q_g = Q_t)$ chegamos:

$$dQ_x + dQ_y + dQ_z - dQ_{x+dx} - dQ_{y+dy} - dQ_{z+dz} + dQ_g = dQ_t \quad \text{Eq. 1. 38}$$

que pode ser escrita para meios homogêneos e isotrópicos como:

$$\kappa \nabla^2 T + Q_g = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. 1. 39}$$

onde Q_g é o termo de fonte para o calor gerado por unidade de volume e de tempo. A Eq. 1.39 recebe o nome de equação de difusão de calor [1.30] e a distribuição de temperatura $T(x, y, z, t)$ no meio é dada pela solução desta equação. Todavia, a Eq. 1.39 pode ser reescrita na forma:

$$\nabla^2 T + \frac{Q}{k} = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. 1. 40}$$

onde

$$D = \frac{\kappa}{\rho C_p} \quad \text{Eq. 1. 41}$$

é a difusividade térmica (m^2s^{-1}). Esta propriedade representa a taxa na qual o calor se distribui no meio. Esta taxa depende não somente da condutividade térmica (k), mas também da capacidade do meio em armazenar energia térmica (ρC_p) [1.31, 1.32].

Em meios anisotrópicos, a condutividade térmica é descrita pelo tensor de condutividade térmica (k_{ij}), de modo que teremos os elementos principais ($\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z$) em função da anisotropia na condutividade térmica. Conseqüentemente, tanto a, condutividade como a difusividade térmica terá comportamento direcional no meio. Nos meios anisotrópicos uniaxiais (simetria cilíndrica) a condutividade térmica é definida nas direções paralela e perpendicular ($\kappa_{\parallel}, \kappa_{\perp}$), sendo sua anisotropia usualmente expressa pela diferença $\Delta\kappa$:

$$\Delta\kappa = (\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}) = \kappa_{\parallel} \left(1 - \frac{\kappa_{\perp}}{\kappa_{\parallel}} \right) \quad \text{Eq. 1. 42}$$

Sendo as quantidades ρ e C_p não direcionais, podemos escrever a seguinte razão:

$$\frac{\kappa_{\parallel}}{\kappa_{\perp}} = \frac{D_{\parallel} \rho C_p}{D_{\perp} \rho C_p} = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \quad \text{Eq. 1. 43}$$

A anisotropia térmica em CL está associada com a anisotropia da forma geométrica das moléculas nos CLT e das micelas nos CLL. Medidas de difusividade térmica em CLT mostram que a difusividade térmica paralela é maior que a

difusividade térmica perpendicular e que isto está associado com o comprimento das moléculas [1.33, 1.34].

A difusividade térmica em líquidos é interpretada, do ponto de vista microscópico, pelo modelo de Eirying [1.35], que estende a definição de difusividade térmica de um gás monoatômico ($D_{gas} = (l/3)\Omega_{gas}$, onde $\Omega_{gas} = (8k_B T / \pi m)^{1/2}$ é a velocidade atômica, l é o livre caminho médio, m é a massa atômica, k_B é constante de Boltzmann e T é a temperatura) para líquidos escrevendo a relação $\Omega_{liq} = \Omega_{gas} \left(\frac{V}{V_F} \right)^{1/3}$. Nesta relação V é o volume ocupado por uma molécula e V_F é o volume livre ($V_F = [V - V_m]$ onde V_m é o volume molecular). Considerando o livre caminho médio como ($l = V^{1/3}$), escreve-se a difusividade térmica em líquidos como:

$$D_{liq} = \frac{l^2}{3V_F^{1/3}} \Omega_{gas} \quad \text{Eq. 1. 44}$$

que pode ser adaptada para CLT considerando a anisotropia do volume livre (V_F) e no livre caminho médio l .

Para isto, vamos considerar a figura 1.15, que representa o arranjo molecular de um CLT com as moléculas completamente alinhadas na fase nemática. Cada molécula é considerada como um cilindro de comprimento L e raio r . Elas estão separadas por uma distância $\Delta_{||}$ na direção de seus eixos e por $\Delta_{\perp}$ na direção perpendicular a estes.

Desta forma o volume livre V_F deve ser escrito como:

$$V_F^{1/3} = \Delta_{||} \quad \rightarrow \quad \text{na direção paralela ao eixo do cilindro} \quad \text{Eq. 1. 45}$$

e

$$V_F^{1/3} = \Delta_{\perp} \rightarrow \text{na direção perpendicular ao eixo do cilindro}$$

Eq. 1. 46

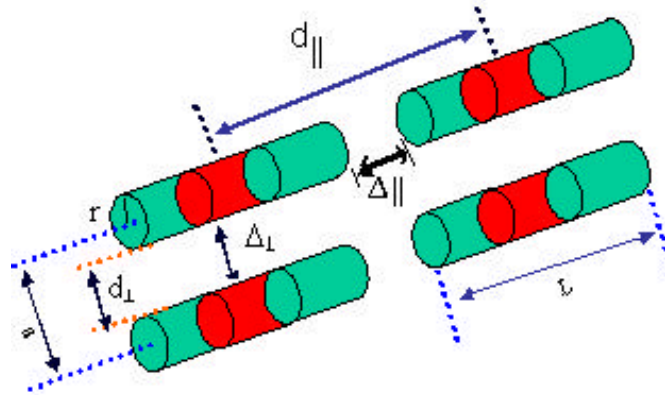


Figura 1.15: Diagrama esquemático do arranjo molecular onde L é comprimento da molécula; a é a distância entre dois eixos longitudinais; $\Delta_{||}$ ($\Delta_{\perp}$) é a distância entre duas moléculas no eixo paralelo (perpendicular); $d_{||}$ ($d_{\perp}$) é a distância que inclui a separação das moléculas e a região não rígida na direção paralela (perpendicular).

Consideremos agora o fato das moléculas não serem perfeitamente rígidas. Isto faz com que a condução do calor nas bordas do cilindro seja menos eficiente. Este efeito pode ser incluído no modelo considerando-se o volume livre maior que o expresso nas Eqs 1.45 e 1.46. Fazendo-se $d_{||} > \Delta_{||}$ e $d_{\perp} > \Delta_{\perp}$ igual às distâncias entre os limites rígidos de duas moléculas vizinhas, nas direções paralela e perpendicular aos seus eixos, respectivamente, escrevemos:

$$V_F^{1/3} = d_{||} \rightarrow \text{na direção paralela ao eixo do cilindro}$$

Eq. 1. 47

e

$$V_F^{1/3} = d_{\perp} \rightarrow \text{na direção do perpendicular ao eixo do cilindro}$$

Eq. 1. 48

Já os livres caminhos médios nas duas direções são dados por:

$$l_{\parallel} = L + \Delta_{\parallel} \approx L \quad \text{Eq. 1. 49}$$

e

$$l_{\perp} = 2r + \Delta_{\perp} = a \approx 2r \quad \text{Eq. 1. 50}$$

Substituindo as Eqs. 1.47, 1.48, 1.49 e 1.50 na Eq. 1.44, chegamos a:

$$D_{\parallel}^* = \frac{L^2}{3d_{\parallel}} \Omega_{gas} \quad \text{Eq. 1. 51}$$

e

$$D_{\perp}^* = \frac{a^2}{3d_{\perp}} \Omega_{gas} \quad \text{Eq. 1. 52}$$

As Eqs. 1.51 e 1.52 expressam a difusividade térmica para o caso de um CLT perfeitamente alinhado na fase nemática. No caso de uma fase nemática com alinhamento imperfeito ($S < 1$) escreve-se as expressões [1.34, 1.36]:

$$D_{\parallel}(S) = \frac{D_{\parallel}^*(1+2S) + D_{\perp}^*(2-2S)}{3} \quad \text{Eq. 1. 53}$$

e

$$D_{\perp}(S) = \frac{D_{\parallel}^*(1-S) + D_{\perp}^*(2+S)}{3} \quad \text{Eq. 1. 54}$$

Tomando-se a razão das Eqs. 1.53 e 1.54, encontramos:

$$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} = \frac{\left(\frac{L}{a}\right)^2 (d_{\perp}/d_{\parallel})(1+2S) + (2-2S)}{\left(\frac{L}{a}\right)^2 (d_{\perp}/d_{\parallel})(1-S) + (2+S)} \quad \text{Eq. 1.55}$$

Note que para o caso $S=1$, as Eqs 1.53 e 1.54 resultam em $D_{\parallel} = D_{\parallel}^*$ e $D_{\perp} = D_{\perp}^*$, e a Eq. 1.55 resulta em $(D_{\parallel}/D_{\perp}) = (L/a)^2 (d_{\perp}/d_{\parallel})$. Por outro lado, para $S=0$ não temos anisotropia, e conseqüentemente ficamos com $(D_{\parallel}/D_{\perp})=1$. Nas fases nemáticas dos CLT constituídos por moléculas com $L > a$ devemos esperar, de modo geral, a razão $(D_{\parallel}/D_{\perp}) > 1$. De fato, medidas de difusividade térmica em CLT [1.37] revelam que $(D_{\parallel}/D_{\perp}) \sim 2$ para o MBBA em temperatura ambiente (fase nemática). Medidas de raios X neste sistema fornecem uma razão $(L/a) = 3$ [1.38]. O comportamento da razão $(d_{\parallel}/d_{\perp})$ é descrito na Ref 1.33, onde medidas de difusividade e a condutividade térmica são reportadas para os compostos da série nCB (n-ciano-bifenil) em temperatura ambiente. A partir da razão $(D_{\parallel}/D_{\perp})$ em função do parâmetro n (por exemplo: 5CB, 7CB) os autores encontraram as razões $(d_{\parallel}/d_{\perp})_{5CB} \approx 0.38$ e $(d_{\parallel}/d_{\perp})_{7CB} \approx 0.26$, usando o parâmetro de ordem S , na Eq. 1.55, o qual foi obtido através da relação $S \propto (k_{\parallel} - k_{\perp})$. O decréscimo nestas razões (5CB $\rightarrow$ 7CB) é atribuído a uma mudança na distância perpendicular entre as moléculas quando se muda um radical, da posição cinco para a posição sete, na cadeia molecular CB.

No caso de CLL devemos levar em conta o fato das moléculas estarem agrupadas formando as micelas. A Ref [1.39] apresenta um modelo simples para descrever a razão entre as difusividades paralela e perpendicular ao eixo das micelas cilíndricas (fase nemática cilíndrica). Este modelo considera que o calor se propaga

com mais facilidade dentro da micela e que há uma resistência térmica apreciável nas “interfaces” entre as mesmas.

Vamos considerar a geometria cilíndrica das micelas, com comprimento L e diâmetro a e que todas as micelas estejam alinhadas numa dada direção ($S=1$). Consideremos primeiramente a propagação do calor ao longo da direção de alinhamento das micelas. Tomando-se um comprimento l ao longo de uma cadeia de micelas alinhadas, para separações entre as micelas bem menores que o comprimento l , temos que $l = nL$, onde n é o número de micelas. A resistência térmica $R_{\parallel}$ pode ser escrita como a soma das resistências internas de cada micela ($R_{i\parallel}$), mais as resistências de interface entre as micelas, aqui denominadas de resistências externas ($R_{e\parallel}$):

$$R_{\parallel} = \sum R_{i\parallel} + \sum R_{e\parallel} = \left(\frac{l}{L} \right) (R_{i\parallel} + R_{e\parallel}) \quad \text{Eq. 1. 56}$$

Assumindo que a resistência interna da micela seja muito menor que a resistência de interface, e que esta seja inversamente proporcional à área da secção reta da micela (A) podemos escrever:

$$R_{\parallel} = \frac{cte_{\parallel}}{L} \frac{l}{A} \quad \text{Eq. 1. 57}$$

onde a constante $cte_{\parallel}$ depende da natureza das interfaces entre as micelas. A condutividade térmica paralela relaciona-se com a resistência térmica da cadeia de comprimento l por:

$$R_{\parallel} = \frac{1}{\kappa_{\parallel}} \frac{l}{A} \quad \text{Eq. 1. 58}$$

Comparando-se as Eqs. 1.57 e 1.58 podemos escrever:

$$\kappa_{\parallel} = \frac{L}{cte_{\parallel}} \quad Eq. 1. 59$$

Uma análise semelhante para a direção perpendicular resulta em:

$$\kappa_{\perp} = \frac{a}{cte_{\perp}} \quad Eq. 1. 60$$

No caso do alinhamento não ser perfeito, e escrevendo-se $D = (\kappa/\rho C_p)$, encontramos:

$$D_{\parallel} = \frac{(L/cte_{\parallel})(1+2S) + (a/cte_{\perp})(2-2S)}{3\rho C_p} \quad Eq. 1. 61$$

e

$$D_{\perp} = \frac{(L/cte_{\parallel})(1-S) + (a/cte_{\perp})(2+S)}{3\rho C_p} \quad Eq. 1. 62$$

Fazendo-se a aproximação $cte_{\parallel} = cte_{\perp} = cte$ e fatorando-se (a/cte) na expressão acima, obtemos:

$$D_{\parallel} = \frac{a}{cte\rho C_p} \left[\frac{(L/a)(1+2S) + (2-2S)}{3} \right] \quad Eq. 1. 63$$

e

$$D_{\perp} = \frac{a}{cte\rho C_p} \left[\frac{(L/a)(1-S) + (2+2S)}{3} \right] \quad Eq. 1. 64$$

Deve-se notar que $D_{\perp}^* = (a/(cte\rho C_p))$ e que $D_{\parallel}^* = (L/a) D_{\perp}^*$, onde $D_{\parallel}^*$ ($D_{\perp}^*$) são as difusividades paralelas e perpendicular para $S=1$. Usando-se esta nomenclatura:

$$D_{\parallel} = D_{\perp}^* \left[\frac{(L/a)(1+2S) + (2-2S)}{3} \right] \quad Eq. 1. 65$$

e

$$D_{\perp} = D_{\perp}^* \left[\frac{(L/a)(1-S) + (2+S)}{3} \right] \quad Eq. 1. 66$$

Deve-se lembrar que tanto S quanto $D_{\perp}^*$, L e a , dependem da temperatura na fase nemática. Das Eqs. 1.65 e 1.66 obtemos a razão:

$$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} = \frac{\kappa_{\parallel}}{\kappa_{\perp}} = \frac{(L/a)(1+2S) + (2-2S)}{(L/a)(1-S) + (2+S)} \quad Eq. 1. 67$$

Medidas de raios X [1.40] mostram que os CLL apresentam micelas nemáticas cilíndricas com um diâmetro $a \approx 55\text{\AA}$ e comprimento $L \approx 85\text{\AA}$, portanto com a razão $(L/a) \approx 1.5$ menor que a razão encontrada para os CLT MBBA. Medidas de lente térmica em CLL [1.41] mostram que estes sistemas apresentam uma razão para a difusividade térmica $(D_{\parallel}/D_{\perp}) \approx 1.2$ a temperatura ambiente. Este resultado se

aproxima da Eq. 1.62 quando se considera a razão $(L/D) \approx 1.5$ e um parâmetro de ordem $S \approx 0.5$ [1.40].

1.8 - Referências

- 1.1 A. Mochizuki, H. Gondo, T. Watanula, K. Saito, K. Ikegami and H. Okuyama, SID Technical Digest, **16**, 135 (1985).
- 1.2 M. Schat and W. Helfrich, Appl. Phys. Lett. **19**, 391 (1971).
- 1.3 Peter J. Collins, Liquid Crystal: Nature's Delicate Phase of Matter, Adam Hilger – Bristol, (1990).
- 1.4 F. Reinitzer, Mh. Chem. **9**, 421 (1888).
- 1.5 O. Lehman, Z. Phys. Chem. **4**, 462 (1889).
- 1.6 G. Friedel, Annals Phys. **18**, 273 (1992).
- 1.7 Dietrich Demus and Lothar Richter, **Textures of Liquid Crystals**, Verlag Chemie Weinheim- new York, (1978).
- 1.8 K. D. Lawson and T. J. Flautt, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 21 (1967).
- 1.9 E. B. Priestley, P. J. Wojtowics, P. Sheng, **Introduction To Liquid Crystal**, Plenum Press, new York and London, (1979).
- 1.10 I. C. Khoo, S. T. Wu, **Optics and Nonlinear Optics in Liquid Crystal**, World Scientific, Singapore (1993).
- 1.11 J. Yu, A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **45**, 1000 (1980).
- 1.12 Amaral. L. Q., Pimentel, C. A. and Tavares, M. R., Acta Cryst., **A34** (54) 188 (1978).
- 1.13 Amaral. L. Q., Pimentel, C. A. and Tavares, M. R. and Vanin, J. A., J. Chem. Phys., **71**(7) 2940, (1979).
- 1.14 F. Brochard and P. G. de Gennes, J. Physique **31**, 691 (1970).
- 1.15 A. M. Figueredo Neto and M.M. Saba, Phys. Rev. A **34**, 3483 (1986).

- 1.16 S. W. Charles, J. Popplewell, **In Ferronemagnetic Meterials**, E. P. Wohfarth, Amsterdam, Vol. 2., 1980.
- 1.17 R. Massart, Us patent No. 4329241 (May 1982).
- 1.18 R. Massart, IEEE Trans. Mag., **MAG-17**, 1247 (1981).
- 1.19 Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebét, Phys. Ver. A **31**, 4047 (1985).
- 1.20 Mark W. Zemansky, **Calor e Termodinâmica**, Ed. Guanabara dois S. A, (1978).
- 1.21 J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**, Editora Campus Ltda, 3^o Ed., Rio de Janeiro (1980).
- 1.22 Frohlich, **Theory of Dielectric** , Oxford University Press, (1958).
- 1.23 Born and E. Wolf, **Principles of Optics**, Pergamaon Press ltd, Oxford England, (1959).
- 1.24 Stephen E. Bialkoswski, **Photothermal Specpctroscopy Methods for Chemical Analysis**, John Wiley & Sons, Inc , (1996).
- 1.25 L. Prod'homme, Phys. and Chem. of Glass **1**(4), 119 (1960).
- 1.26 G. Vertogen and W. H. de Ju, **Thermotropic Liquid Crystals**, Springer-Verlag, (1988).
- 1.27 M. F. Vulks, Opt. Spectrosc. **60**, 644 (1966).
- 1.28 K. D. Moller, **Optics**, University Science Books, (1988).
- 1.29 Dietrich Demus and Lothar Richter, **Textures of Liquid Crystals** (Verlag Chemie Weinheim - New York, 1978).
- 1.30 E.E. Wahlstrom - **Cristalografia Óptica**, Livro Técnico S.A. / EDUSP (1969).
- 1.31 S. Carslaw, J. Jaerger, **Conduction of heat in Solids**, 2 nd Ed. Claredndon Press, Oxford, 1959.
- 1.32 P. Almond, P. M. Patel, **Photothermal Science and Techiniques**, Chapman &Hall, London (1996).
- 1.33 Rondelez, W. Urbach and H. Hervert, Phys. Rev. Lett., **41**(15), 1058 (1978).
- 1.34 W. Urbach, H. Hervert and F. Rondelez, Mol. Cryst. Liq. Cryst, **46**, 209, (1978).

- 1.35 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, and R. B. Bird, **Molecular Theory of Gases and Liquids**, Wiley – New York (1954).
- 1.36 Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, and F. Scudieri, *Phys. Rev. E*, **58**(5), 5860 (1998).
- 1.37 Volterra and E. Wiener-Avnear, *Opt. Commun.*, **12**, 194 (1974).
- 1.38 S. Chandrasekhar, **Liquid Crystals** (Cambridge University, Cambridge, 1977).
- 1.39 J. R. D. Pereira, **Tese de Mestrado**, UNICAMP, 1995.
- 1.40 Y. Galerme and J. Marcerou *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).
- 1.41 A. C. Bento, A. J. Palanga, L. R. Evangelista, M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, E. C. Silva and A. M. Mansanares, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(24), (1996).

CAPÍTULO 2

Técnicas experimentais e preparação das amostras

2.1 – Introdução

As técnicas fototérmicas (ou o efeito fototérmico) são usadas com a finalidade de investigar propriedades óticas e térmicas de materiais. Basicamente os efeitos fototérmicos são gerados devido à absorção e conversão de luz em calor dentro de um material. Geralmente usa-se a luz de um feixe laser para aquecer a amostra. A maneira como se dá o aquecimento na amostra, induzido pelo feixe laser, dá origem a diversos efeitos fototérmicos. Para cada efeito induzido pelo feixe laser, desenvolve-se uma técnica fototérmica. Recentemente, técnicas fototérmicas como: lente térmica (LT) [2.1, 2.2, 2.3], efeito miragem [2.4], foto-piroelétrica [2.5], fotoacústica [2.6] e Z-scan [2.7] foram usadas para análises de propriedades óticas e térmicas em fluidos complexos. As técnicas fototérmicas permitem estudar propriedades como a condutividade e a difusividade térmica, o coeficiente de absorção ótica e o índice de refração não linear. Geralmente as técnicas fototérmicas se complementam, ou seja, sempre teremos uma ou outra técnica mais indicada para estudar um determinado tipo de material. Dentre elas, a técnica de LT se destaca por ser uma técnica sensível e sem contato, capaz de determinar de uma só vez a difusividade térmica e o coeficiente termo-ótico dn/dT . A técnica de LT é indicada para estudar amostras pouco absorvedoras, que é o caso dos cristais líquidos liotrópicos [2.8].

Na área de calorimetria em CL, ou medidas de calor específico, ressaltam-se as técnicas de calorimetria de relaxação térmica, varredura ac e dsc [2.9, 2.10]. Já o índice de refração é medido em líquidos através da refratometria de ângulo limite [2.11, 2.12]. A densidade pode ser medida através do tradicional dilatômetro, ou com densímetros eletrônicos que medem a densidade de líquidos com muito mais precisão [2.13].

O foco deste trabalho baseia-se em usar a técnica de LT para estudar propriedades óticas e térmicas de CLL. Todavia, usaremos as técnicas de refratometria de ângulo limite (Abbe), calorimetria de relaxação térmica e densitometria como técnicas complementares. Este capítulo mostra uma breve descrição dos fundamentos teóricos e dos arranjos experimentais de todas essas técnicas. Maiores detalhes são encontrados nas referências [2.14, 2.15, 2.16 e 2.17].

Estudamos neste trabalho quatro amostras de cristais líquidos: AM1, AM2, AM3 e AM4. As amostras AM1, AM2 (AM1 dopada com ferrofluido) e AM3 são todas amostras de CLL e a amostra AM4 é um CLT. A parte final deste capítulo apresenta os detalhes de preparação das amostras.

2.2 - Técnica de lente térmica

2.2.1 - Modelo teórico

O efeito de lente térmica (LT) foi descoberto em 1965, nos laboratórios da Bell Telephone, dentre outros, pelos brasileiros R. C. C. Leite e S. P. S. Porto [2.18] quando observavam a variação de intensidade no centro de um feixe laser, na escala de milissegundos, em uma cavidade laser de He-Ne com uma amostra de corante em seu

interior. A espectroscopia de lente térmica tem como ponto de partida a incidência de um feixe laser de perfil gaussiano em um meio absorvedor. A energia do feixe laser, ao ser absorvida, produz aquecimento na região iluminada, e como a intensidade é maior em seu centro, uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo uma variação radial no índice de refração, e conseqüentemente variando o caminho ótico percorrido pelo laser. Deste modo a região iluminada se comporta como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser, de acordo com as propriedades óticas e térmicas da amostra, tais como o coeficiente de absorção ótica, a variação do índice de refração com a temperatura, a condutividade e a difusividade térmica.

A formação da lente térmica ocorre através de um transiente que é da ordem de milissegundos, tempo necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado. Na maioria dos líquidos, o índice de refração muda com a temperatura devido à diminuição da densidade do mesmo na região iluminada. Neste caso dn/dT é negativo, e a lente provocará uma divergência do feixe laser. Geralmente, dn/dT pode ser positivo ou negativo, dependendo da composição estrutural da amostra. A partir da utilização de um pequeno orifício posicionado na frente de um fotodiodo, a intensidade no centro do feixe pode ser monitorada e associada à lente térmica formada na amostra.

Uma das configurações mais usadas para a lente térmica, devido à sua grande sensibilidade, é a configuração de modo descasado. Nesta configuração são usados dois feixes laser. Um de excitação e outro de prova. A amostra é colocada na cintura do feixe de excitação e nesta posição o raio do feixe laser de prova é maior que o raio do feixe laser de excitação. Daí vem o significado do termo descasado.

O modelo teórico para a espectroscopia de lente térmica na configuração descasada é chamado de modelo aberrante 2D infinito. Isto porque nele é levado em conta o efeito de aberração da lente (desvio do modelo puramente parabólico), e a propagação do calor é considerada puramente radial. A condição de validade desta

última consideração é satisfeita para amostras pouco absorvedoras e com grande descasamento térmico com o ar em torno da amostra (ou para tempos de observação da lente suficientemente curtos) [2.19].

O desenvolvimento teórico deste modelo segue três passos básicos: determinação do aumento de temperatura na amostra; determinação da mudança no índice de refração da amostra; e determinação da intensidade do feixe laser no detector, através da integral de difração de Fresnel.

O aumento de temperatura na amostra, $\Delta T(r, t)$, é determinado através da solução da equação de difusão de calor, Eq. 1.39, reescrita como:

$$\rho C_p \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad \text{Eq. 2. 1}$$

com as condições de contorno $\Delta T(\infty, t) = 0$ para $t > 0$ e $\Delta T(r, 0) = 0$ para $r < \infty$. O termo $Q(r)$ é o termo de fonte de calor por unidade de volume e tempo ($Jcm^{-3}s^{-1}$), gerado na amostra pela absorção ótica da amostra, na posição radial (r). A variação de intensidade de um feixe laser ao passar por um caminho ótico (amostra) com coeficiente de absorção ótica A (cm^{-1}) e comprimento L (cm), é dada pela diferença entre a intensidade do feixe laser na entrada e na saída da amostra, ou seja, $\Delta I(r) = I(r)(1 - e^{-AL}) \approx I(r)AL$, onde $I(r)$ é a intensidade do feixe incidente. A última igualdade é válida para amostras fracamente absorvedoras, para as quais a atenuação do feixe de excitação que as atravessa é desprezível. Consequentemente o termo de fonte será dado $\Delta I(r)$ por unidade de comprimento [2.20]:

$$Q(r) = AI(r) \quad \text{para } t \geq 0 \quad \text{Eq. 2. 2}$$

$I(r)$ é a intensidade do feixe laser incidente (gaussiano TEM_{00}) escrita em função da coordenada radial como [2.21]:

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{1e}^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{1e}^2}\right) \quad \text{Eq. 2. 3}$$

onde P_e (W) é a potência do laser de excitação (na amostra) e ω_{1e} é o raio do feixe laser de excitação na amostra (quando $r = \omega_{1e}$ onde a intensidade cai a $1/e^2$). A solução da equação de difusão de calor, $\Delta T(r, t)$ é dada por [2.22]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^t \int_0^\infty 2\pi r' Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad \text{Eq. 2. 4}$$

sendo a função de Green $G(r, r', t')$ dada por:

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi\kappa t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad \text{Eq. 2. 5}$$

onde I_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero [$I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$]. Substituindo a Eq. 2.5 na 2.4 e integrando em r' de zero a infinito, obtém-se:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi\rho C_p \omega_{1e}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{1e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad \text{Eq. 2. 6}$$

onde $t_c = \frac{\omega_{1e}^2}{4D}$ é chamado constante característica de formação da lente térmica. O aumento de temperatura na amostra induz uma variação radial no índice de refração, que altera o caminho ótico das frentes de onda do feixe laser de prova, de maneira que

a fase relativa entre elas muda radialmente na amostra. Esta diferença de fase é dada por:

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \left[\int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left(1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right) dt' \right] \quad Eq. 2. 7$$

sendo

$$\theta = -\frac{APL(dn/dT)}{\kappa\lambda_p} \quad Eq. 2. 8$$

$$m = (\omega_{1p}/\omega_{1e})^2 \quad Eq. 2. 9$$

$$g = (r/\omega_{1p})^2 \quad Eq. 2. 10$$

onde λ_p é o comprimento de onda do laser de prova e ω_{1p} é o raio do feixe de prova na posição da amostra.

Obtém-se o sinal de lente térmica através da variação da intensidade do feixe laser de prova depois do mesmo passar pela amostra. Determina-se a intensidade do laser de prova no detector, como uma superposição de todas as frentes de onda emanadas do plano de saída da amostra, calculada através da integral de Fresnel-Kirchhof. O resultado dessa integração é uma expressão analítica, que pode ser usada para ajustar os sinais transientes de LT. Essa equação é dada como:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1 + 2m)^2 + V^2 \right] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad Eq. 2. 11$$

onde $I(0)$ é a intensidade no tempo $t=0$, e $V = Z_1/Z_c$ (Z_1 é a posição da amostra medida a partir da cintura do feixe de prova (ω_{op}) e $Z_c = \pi\omega_{op}^2/\lambda_p$ é a distância confocal do feixe laser de prova). A Eq. 2.11 será usada para ajustar os dados experimentais. Propriedades óticas e térmicas da amostra poderão ser determinadas através dos valores encontrados para θ e t_c . Tais valores nos darão de forma direta a difusividade térmica e de forma indireta o coeficiente dn/dT através do parâmetro θ . Para isto será preciso conhecer a absorção ótica, o calor específico e a densidade.

2.2.2 - Configuração experimental de modo descasado

O arranjo experimental da lente térmica na configuração descasada está mostrado na figura 2.1. Temos um laser de excitação e um laser de prova, dois detectores (detector de “trigger” e detector de sinal) e quatro lentes convergentes (L1 a L4). As lentes L1 e L2 têm a mesma distância focal e são usadas para diminuir a cintura do feixe laser no obturador. A lente L3 focaliza o feixe de excitação na amostra. A lente L4 faz o feixe de prova incidir na amostra com o raio maior que o raio do laser de excitação, conforme podemos ver na figura 2.2. O filtro F3 evita a incidência do laser de excitação no detector de sinal. A inclinação do laser de prova com relação ao laser de excitação na posição da amostra deve ser pequena ($<5^\circ$). Sempre que o obturador desobstruir a passagem do feixe, este incide no detector de “trigger” disparando o sistema de controle e aquisição de dados, para monitorar e guardar em arquivos de dados o sinal de lente térmica em função do tempo (medido no detector de sinal). Os fotodetectores usados no experimento devem ser de boa qualidade, com resposta linear para a variação de intensidade da luz laser incidente, baixo tempo de resposta e pequeno ruído.

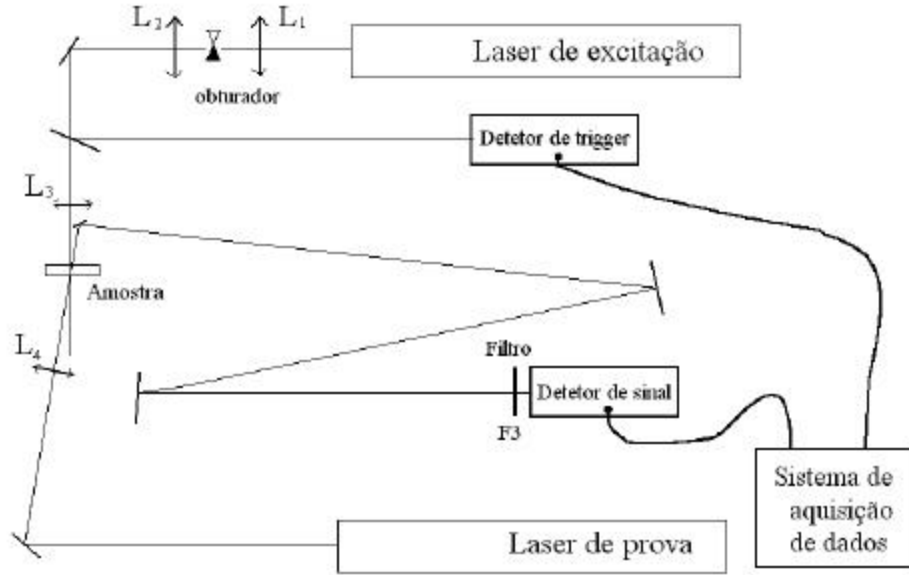


Figura 2.1: Diagrama esquemático para a montagem experimental de lente térmica na configuração de dois feixes no modo descasado.

Outra característica importante no experimento de lente térmica é a determinação dos parâmetros ω_{1e} e ω_{1p} (raio do laser de excitação na amostra e raio do laser de prova na amostra) e conseqüentemente o cálculo dos parâmetros m e V . Determinam-se os parâmetros ω_{1e} e ω_{1p} do arranjo experimental medindo-se a intensidade no centro dos feixes laser ao longo do eixo Z e ajustando os dados através equação:

$$P_{\text{det}}(Z) \approx \frac{2P\delta^2/\omega_o^2}{1 + [(Z - Z_o)/Z_c]^2} \quad [\delta^2 \ll \omega_o^2] \quad \text{Eq. 2. 12}$$

onde ω_o é o raio do feixe laser na sua cintura, que está localizada em $z = z_o$, P é a potência do feixe laser, δ é o raio da abertura circular do detector ($\pi\delta^2 = \text{área do detector}$) e z_c é a distância confocal do feixe laser. Conhecendo ω_o e z_o do feixe laser de prova pode-se determinar ω_{1p} na posição da amostra usando a

equação: $\omega(z_1) = \omega_o \left(1 + (z_1/z_c)^2\right)^{1/2}$. A referência [2.14] mostra maiores detalhes de como determinar os raios ω_{1e} e ω_{1p} . A figura 2.2 mostra a disposição dos feixes laser na posição da amostra para a configuração descasada.

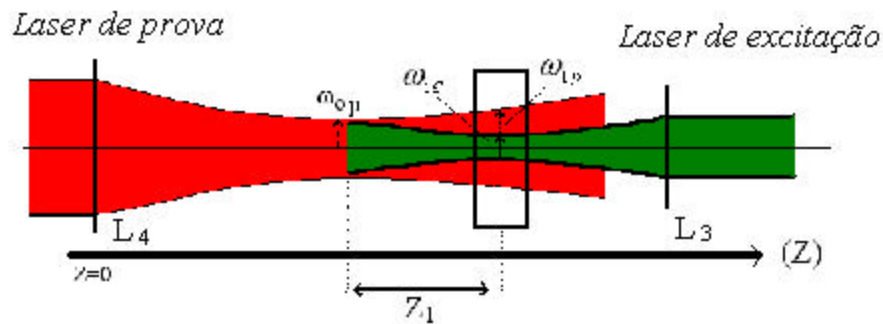


Figura 2.2: Representação esquemática para os feixes do laser de excitação e do laser de prova na posição da amostra.

2.2.3 - Medidas de lente térmica

Utilizamos um laser de argônio Ar^+ , Spectra Physics (mod. 2017), como laser de excitação (514,5 nm) e um laser de He-Ne, Uniphase, como laser de prova (632,8 nm). A potência do laser de excitação na amostra ficou em torno de 100 mW para a amostra AM1 e de 10 mW para a amostra AM2. A potência do laser de prova na amostra foi de 1 mW. As lentes L1 e L2 foram lentes com distância focal de 15 cm. Já as lentes L3 ($f=15$ cm) e L4 (25 cm) foram colocadas 48 cm distantes uma da outra. Utilizamos uma lâmina de $(\lambda/4)$ na saída do laser de excitação para mudar sua polarização de linear para circular provocando um efeito de luz não polarizada na amostra. Por sua vez, a polarização do laser de prova foi colocada paralela ao diretor para a amostra com orientação planar (diretor paralelamente às paredes da cubeta) e perpendicular ao diretor para a amostra com orientação homeotrópica (micela com

diretor perpendicular às paredes da cubeta). Os raios dos feixes na posição da amostra foram de $38,6 \mu\text{m}$ para o feixe de excitação e $187,6 \mu\text{m}$ para o feixe de prova e conseqüentemente $m=23,67$. Além disso, usamos $V=3,45$ para nossa montagem de LT.

Orientamos as amostras utilizando um eletro-ímã da Varian com capacidade de até 20 KG. A cubeta de quartzo, preenchida com amostra, foi colocada no campo magnético paralela ou perpendicularmente às linhas de campo conforme a figura 2.3.

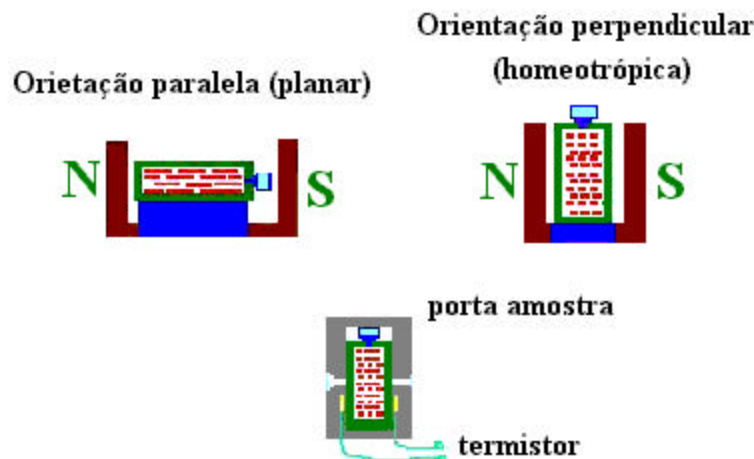


Figura 2.3: Arranjo da cubeta (porta amostras) no campo magnético e no controlador de temperatura para a orientação planar e orientação homeotrópica.

As medidas de LT foram realizadas em função da temperatura da amostra em duas fases: após o alinhamento da amostra em temperatura ambiente o sistema foi aquecido desde a temperatura ambiente até a temperatura da fase isotrópica; em seguida a amostra foi novamente alinhada em temperatura ambiente, e as medidas de lente térmica realizadas desde temperatura ambiente até a temperatura da fase isotrópica reentrante (neste caso o sistema foi resfriado). A temperatura da amostra foi controlada e comandada por um controlador de temperatura (banho térmico Heto) conectado ao microcomputador pela porta serial RS232 (controlada por um programa em ambiente Windows). As medidas foram realizadas sempre que a temperatura na

amostra se estabilizasse com precisão melhor que $0,1^{\circ}\text{C}$. A temperatura da cubeta foi medida através de um resistor do tipo PT100 acoplado ao porta cubeta com pasta térmica.

2.3 - Calorimetria de relaxação térmica

A calorimetria de relaxação térmica consiste em analisar a variação de temperatura em uma amostra, sobre um substrato, em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor no substrato. O sistema é composto por um substrato acoplado termicamente a um reservatório térmico (mantido a uma temperatura inicial T_0), através de dois fios condutores. Uma fonte de calor resistiva, presa ao substrato, eleva a temperatura da amostra (mais substrato) que fica mais alta do que a do reservatório. A figura 2.4 mostra uma representação da amostra sobre o substrato.

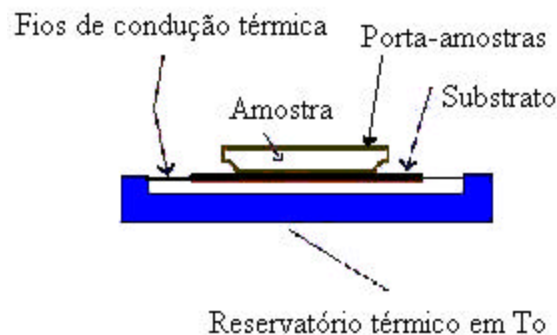


Figura 2.4: Diagrama esquemático representando a amostra presa ao substrato, acoplado termicamente ao reservatório térmico.

A potência total fornecida pela fonte de calor (P_T) é dada como a soma da potência absorvida pelo substrato (P_{abs}) mais a potência conduzida até o banho térmico (P_{con}), escrita como:

$$P_T = \kappa \Delta T + C \frac{d(\Delta T)}{dt} \quad \text{Eq. 2. 13}$$

onde κ é a condutância térmica, e $\Delta T = T(t) - T_o$ é a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico e C é a capacidade térmica do substrato (mais amostra). Quando a potência perdida por condução ficar igual à potência fornecida pela resistência a temperatura no substrato (mais amostra) se estabiliza, atingindo seu valor máximo $\Delta T_{\max}$. Assim podemos escrever:

$$P_T = \kappa \Delta T_{\max} \quad \text{Eq. 2. 14}$$

Desligando-se a fonte de calor, definimos o instante inicial $t=0$, $P=0$. Deste instante em diante, os fios passam a conduzir a energia acumulada no substrato, diminuindo a temperatura T do substrato mais amostra, conforme a equação diferencial abaixo:

$$C \frac{d}{dt}(\Delta T) + \kappa \Delta T = 0 \quad \text{Eq. 2. 15}$$

com a condição de contorno $\Delta T(0) = \Delta T_{\max}$. A solução da Eq. 2.15 é dada por:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \quad \text{Eq. 2. 16}$$

onde $\tau = C/\kappa$ é chamada de constante de relaxação térmica. Medindo-se ΔT em função do tempo, e fazendo o ajuste com a Eq. 2.16, determina-se a constante τ . Determina-se a capacidade térmica do sistema (amostra + substrato) através da seguinte relação:

$$C = \tau k = \frac{\tau P_r}{\Delta T_{\max}} \quad \text{Eq. 2. 17}$$

O calor específico da amostra é determinado por:

$$C_p = \frac{C_{\text{total}} - C_{\text{sub}}}{M} \quad \text{Eq. 2. 18}$$

onde C_{total} é a capacidade térmica total (substrato + amostra), C_{sub} é a capacidade térmica do substrato e M é a massa da amostra.

2.3.1 - Medidas de calor específico

O calor específico foi medido através de um calorímetro de relaxação térmica no Laboratório de Metais e Ligas (GML) da UNICAMP. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera de argônio. O substrato foi aquecido por efeito Joule, passando-se uma corrente elétrica no filme de níquel-cromo depositado na face inferior do substrato (de silício). A corrente foi controlada por uma fonte de corrente (Keithley 224). A amostra foi fixada no substrato através de pasta térmica na face oposta à face com o filme de níquel-cromo. Todo sistema do calorímetro foi colocado dentro de um criostato com atmosfera de argônio.

A temperatura no reservatório térmico foi controlada através de um controlador de temperatura da LakeShore, DRC-91CA, conectado a um microcomputador através da saída GPIB. A diferença de temperatura entre a amostra e o reservatório térmico foi medida através de um termopar diferencial (cobre - constantan), com uma ponta no substrato e a outra no reservatório térmico. A leitura do termopar foi feita por um nanovoltímetro (Keithley 181.) A aquisição dos dados de temperatura no substrato, o controle de temperatura do banho térmico e a

leitura da potência dissipada no substrato foram feitas através de um programa de controle e aquisição desenvolvido em ambiente DOS pelo GML.

A estabilização da temperatura no calorímetro é lenta, de modo que para varrer um intervalo de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, com resolução de $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, podemos levar desde 10 até 60 minutos. Por este motivo não obtivemos sucesso nas medidas de C_p para as amostras AM1 e AM2 em função da temperatura. Parte dos problemas foi devida ao grande tempo gasto ($\sim 24\text{ hs}$) para varrer todo o intervalo de temperatura da fase nemática. Durante este tempo ocorreram processos de degradação da amostra por não terem sido acondicionadas em porta-amostras herméticos. Devido ao processo de expansão do líquido, durante a variação da temperatura, parte da amostra vazou do porta-amostras iniciando a degradação da amostra e mudando a massa total do sistema (amostra + substrato). Esta particularidade tornou inviável a reprodução das medidas de C_p em função da temperatura para as amostras de CLL. Entretanto, determinamos o C_p para a amostra AM4 (CLT) em função da temperatura. A amostra AM4 (CLT-MBBA) não é uma mistura, e portanto não apresentou degradação considerável, ou mudança de concentração, ao longo do tempo.

Por outro lado, a medida de C_p para a amostra AM1 em temperatura ambiente foi determinada. Neste caso não constatamos mudança de massa da amostra pesando-a antes e depois da medida. Isto porque o tempo envolvido na medida de C_p , em temperatura ambiente, foi de aproximadamente 10 minutos.

2.4 - Densímetro de amostra vibrante

O densímetro de amostra vibrante é composto por um tubo ressonante em forma de U. Uma lâmina acoplada na parte inferior deste tubo, oscila numa frequência de oscilação determinada pela densidade da amostra dentro do tubo. O densímetro de amostra vibrante pode ser comparado a um sistema massa-mola. Neste

sistema, temos um corpo de massa M (preenchido com uma amostra de densidade ρ e volume V), que oscila na frequência de ressonância de forma forçada. Considerando-se a constante de mola do sistema igual a K (analogia com sistema massa-mola), a frequência natural do sistema é dada por:

$$f = (1/2\pi) [K / (M + \rho V)]^{-1/2} \quad \text{Eq. 2. 19}$$

e desta equação, deduz-se o seguinte período:

$$T^2 = (4\pi^2 M / K) + (4\pi^2 V \rho / K) \quad \text{Eq. 2. 20}$$

Considerando as constantes:

$$A = (4\pi^2 V / K) \quad e \quad B = (4\pi^2 M / K) \quad \text{Eq. 2. 21}$$

podemos reescrever $T^2 = A\rho + B$ e isolando ρ , temos:

$$\rho = \frac{1}{A} (T^2 - B) \quad \text{Eq. 2. 22}$$

Considerando duas amostras e fazendo a diferença, ficamos com:

$$\rho_2 - \rho_1 = \frac{1}{A} [(T_2)^2 - (T_1)^2] \quad \text{Eq. 2. 23}$$

A dependência de A com a temperatura pode ser determinada medindo duas amostras-padrão em função da temperatura (por ex, água e ar). A densidade da amostra em função da temperatura é dada por:

$$\rho_{am} = \frac{1}{A} \left[(T_{am})^2 - (T_{ag})^2 \right] + \rho_{ag} \quad \text{Eq. 2. 24}$$

com

$$A = \frac{(T_{ag}^2 - T_{ar}^2)}{(\rho_{ag} - \rho_{ar})} \quad \text{Eq. 2. 25}$$

onde ρ_{am} é a densidade da amostra, ρ_{ag} é a densidade da água, ρ_{ar} é a densidade do ar, T_{am} , T_{ag} , T_{ar} são os períodos para amostra, água e ar, respectivamente.

2.4.1-Medidas de densidade

As medidas de densidades foram realizadas no Laboratório de Cristal Líquido da Universidade Estadual de Maringá (GCL-UEM), usando-se um densímetro Anton Paar DMA-60 e micro-célula DMA-602HT. As medidas de densidade foram executadas usando-se cerca de 2 ml de amostra, colocados dentro do tubo do densímetro eletrônico.

Os períodos de oscilação foram lidos na saída serial RS232 do DMA-60 através de um microcomputador PC-100MHz. Para isto, desenvolvemos um software em ambiente Windows, para controlar a temperatura do densímetro, fazendo o controle do banho térmico HaaKe k-20/DC5 (através da porta paralela) e realizar as leituras dos períodos na saída serial (RS232) do DMA60.

2.5 - Refratometria de ângulo limite

O índice de refração em líquidos pode ser medido através da refratometria de ângulo limite usando um refratômetro de Abbe. Este instrumento opera medindo-se o ângulo limite (reflexão total) em um prisma. O sistema é composto por

um conjunto de prismas com um sistema ótico para ler o ângulo limite. Apesar do refratômetro de Abbe ser indicado para amostras líquidas, ele também pode ser usado para amostras sólidas trabalhando na configuração aberta (com o prisma superior levantado). Neste caso, coloca-se a amostra sobre o prisma (inferior), e faz-se o acoplamento ótico através de uma película líquida (bálsamo do Canadá). Este acoplamento possibilita um bom paralelismo da amostra com o prisma. Geralmente o prisma deve ter um índice de refração maior que o da amostra. Para amostras anisotrópicas (por exemplo, os CL) a luz incidente deve ser polarizada.

Quando a luz emerge do meio com índice de refração menor (amostra) e penetra no meio com índice de refração maior (prisma), ela é refratada aproximando-se da reta normal à face do prisma. Nenhuma luz incidente com ângulo superior ao ângulo limite conseguirá passar através do prisma, definindo uma fronteira claro/escuro no visor alinhado com um sistema ótico de escala graduada. A posição angular do visor determina o ângulo limite. A figura 2.5 mostra o exemplo de um raio de luz penetrando na amostra de forma rasante e definindo o ângulo limite para a reflexão.

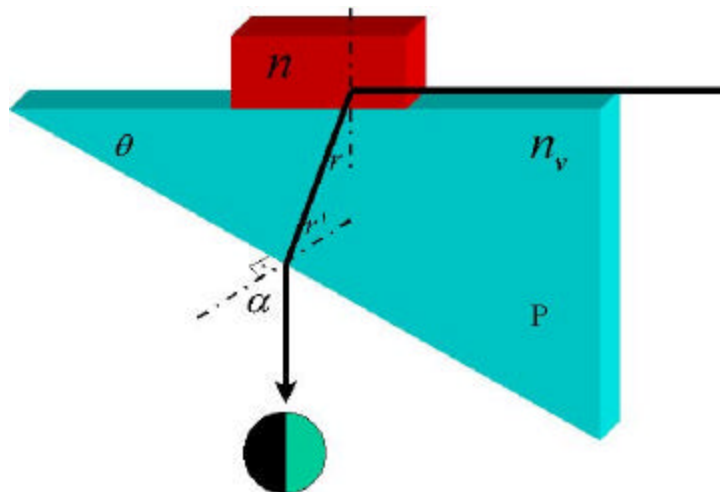


Figura 2.5: Diagrama esquemático da refração da luz no ângulo limite.

Considerando uma amostra com índice de refração menor que o índice de refração do prisma, podemos escrever a relação de Snell para a interface amostra/prisma como:

$$n = n_v \sin(90^\circ) = n_v \sin(r) \quad \text{Eq. 2. 26}$$

da interface prisma/ar ficamos com ($n_{\text{ar}} = 1$):

$$n_v \sin(r') = \sin(\alpha) \quad \text{Eq. 2. 27}$$

Os ângulos r , θ e r' estão relacionados da seguinte forma:

$$\theta + (90^\circ - r) + (90^\circ - r') = 180^\circ \quad \text{Eq. 2. 28}$$

que pode ser reescrita como

$$r = \theta - r' \quad \text{Eq. 2. 29}$$

Substituindo r na equação Eq. 2.26, podemos reescrevê-la como:

$$n = n_v \sin(\theta - r') \quad \text{Eq. 2. 30}$$

e explicitando r' na Eq. 2.27 e substituindo na Eq. 2.30 podemos chegar na seguinte relação:

$$n = n_v \sin \left[\theta - \left(\frac{\sin \alpha}{n_v} \right)^{-1} \right] \quad \text{Eq. 2. 31}$$

Os parâmetros θ e n_v são conhecidos da configuração experimental e o ângulo α é medido. Para medir o índice de refração em cristais líquidos, usa-se o refratômetro de Abbe aberto, colocando-se a cubeta preenchida com amostra de CL sobre a superfície do prisma. Desde que a parede do porta-amostras entre o prisma e o líquido seja de faces paralelas e de índice de refração maior que o líquido não interfere na medida.

A polarização da luz incidente na amostra de CL pode ser controlada por um polarizador, de modo a se determinar os índices n_e e n_o . Incidindo luz polarizada paralelamente ao diretor da fase nemática determina-se o índice de refração n_e ; incidindo perpendicularmente, determina-se o índice de refração n_o . Para haver uma boa separação entre esses dois índices de refração devemos estar com a amostra bem orientada e um bom paralelismo do prisma com a cubeta (além das paredes da cubeta).

Um outro método de medidas óticas em cristais líquidos é o de conosopia ótica [2.23]. Esta técnica, diferentemente da técnica de refratometria de ângulo limite, determina de uma só vez a diferença dos índices de refração (extraordinário e ordinário) $\Delta n = (n_e - n_o)$.

2.5.1 - Medidas do índice de refração

As medidas de índice de refração foram realizadas em temperatura ambiente, usando um refratômetro de Abbe (Atago 3T) na configuração de sólido (prisma superior levantado). Para as medidas do índice de refração da amostra AM1, utilizamos uma cubeta de quartzo (0.5 mm de espessura) com a amostra orientada no campo magnético paralelamente às paredes da cubeta. A direção da polarização da luz foi controlada através de um polarizador acoplado ao refratômetro.

2.6 - Preparação das amostras

As amostras liotrópicas (AM1, AM2 e AM3) foram preparadas e caracterizadas no GCL – UEM. As composições e concentrações das amostras estão listadas na tabela 2.1:

Amostras	Composição das amostras	Temperaturas de Transição
AM1	KL (29,4 wt %)/DeOH (6,6 wt %)/ H ₂ O (64 wt %)	$I_{re} \leftrightarrow N_c = 15^\circ C$ $N_c \leftrightarrow I = 50^\circ C$
AM2	Amostra 1 + ferrofluido (0.05 wt %)	$I_{re} \leftrightarrow N_c = 15^\circ C$ $N_c \leftrightarrow I = 47.2^\circ C$
AM3	DSnaNa (37,7 wt %)/ H ₂ O (54.3 wt %)/ DeOH(8 wt %)	$N_c \leftrightarrow I = 43,5^\circ C$
AM4	MBBA	$N \leftrightarrow I = 44,3^\circ C$

Tabela 2.1: Composição e temperaturas de transições das amostras preparadas e estudadas; DSnaNa é o composto *n*-Decil Sulfonato de Sódio ($CH_3(CH_2)_9SO_3^-Na^+$).

As concentrações mostradas na tabela 1 para as amostras AM1 e AM2 determinaram as fases isotrópico reentrante - nemático cilíndrico - isotrópico ($I_{re} - N_c - I$). Ficamos com as fases nemático cilíndrico – isotrópico ($N_c - I$) para a amostra AM3 e nemático – isotrópico ($N - I$) para a amostra AM4.

O composto DSnaNa foi preparado pelo método de Strecker, conforme descrito na referência [2.24]. O composto Laurato de Potássio (KL) foi sintetizado e recristalizado (em etanol) no laboratório de química da UEM. Este composto é formado pelo produto da reação de neutralização entre o hidróxido de potássio e ácido láurico. Essa reação é realizada em etanol, e depois recristalizada (3 vezes) por um processo de resfriamento. Após a cristalização, a solução é filtrada e

secada a vácuo. Utilizamos o decanol purificado da marca Fluka, e água destilada e deionizada.

Na preparação da amostra AM1 as substâncias laurato de potássio, decanol, e água foram pesadas dentro de um tubo de ensaio, limpo e seco, sempre conservando as proporções indicadas na tabela 1. Este processo é bastante delicado, e um pequeno erro na introdução de um dos componentes na solução, em quantidades diferentes da calculada, pode inviabilizar as fases de interesse. Pesamos as substâncias utilizando uma balança Bosch (mod. S2000) com resolução de 1 mg. Trabalhamos com um peso total em torno de 2g ou 3g de amostra. O tempo gasto para cada pesagem foi de aproximadamente 1h. Toda a preparação foi realizada em temperatura ambiente, sendo o álcool (decanol) colocado por último. Após a pesagem, tampamos e vedamos o tubo de ensaio usando tampa e fita de teflon. Depois de tampado, o mesmo foi agitado manual e mecanicamente, e então centrifugado. Transcorrida esta fase, deixamos a amostra em repouso por um dia. Depois fizemos as primeiras observações das fases ($I_{re} - N_c - I$) através dos exames de textura da fase nemática, no microscópio de luz polarizada. Utilizamos um capilar de 500 μ m de espessura por 3cm de comprimento e aproximadamente 3mm de largura. As extremidades do capilar foram vedadas com fita de teflon “vulcanizado”, evitando qualquer perda de amostra. A verificação da textura nemática cilíndrica foi realizada colocando o capilar entre polarizadores cruzados, em um microscópio óptico de transmissão.

A textura foi observada com a temperatura estabilizada (e variada) através de um banho térmico (Heto) com precisão de 0,01 $^{\circ}$ C. Depois de verificada a textura da fase no microscópio, confirmamos a fase N_c , girando a amostra no campo magnético. Esse critério descarta qualquer dúvida (ou confusão) com a textura da fase N_d que tem $\Delta\chi > 0$ e que se orienta perpendicularmente as linhas de campo magnético, enquanto a fase N_c ($\Delta\chi < 0$) se orienta paralelamente as linhas de campo magnético.

Devido à grande quantidade de amostra requerida para as medidas de densidade, preparamos a amostra AM1 mais de uma vez, geralmente 3g por vez. A dopagem da amostra AM2 com ferrofluido foi feita dividindo-se a amostra pura (AM1) em pequenos tubos de ensaio. Com uma seringa, graduada em μl , introduzimos o ferrofluido dentro dos tubos. Determinamos a concentração pesando o tubo de ensaio, antes e depois de ter colocado ferrofluido. Utilizamos o ferrofluido preparado e comercializado pela empresa americana Ferrofluidics Corporation [2.25] (EMG 607, Fe_3O_4 em água com concentração de 10^9 grãos/ cm^3). A adição de ferrofluido não alterou a textura da fase e nem as temperaturas de transição. Entretanto, deu um tom fracamente amarelado, em função da absorção ótica no visível do ferrofluido diluído. A amostra foi dopada com ferrofluido para favorecer o alinhamento das micelas em campo magnético baixo.

A amostra AM3 foi preparada com o mesmo procedimento da amostra AM1. O CLT MBBA, amostra AM4, foi obtido comercialmente da empresa Fluka.

2.6.1 - Acondicionamento das amostras

As amostras destinadas às medidas de LT foram acondicionadas em uma cubeta de quartzo com espessura de 0,5mm, tampada com teflon e vedada com fita de teflon. Usamos um campo magnético de 1 T para alinhar a amostra AM1 e 0.1 T para a amostra AM2. Deixamos a AM1 durante 12 hs no campo magnético, e a amostra AM2 por 6 horas. Depois da amostra ter sido orientada, fizemos as medidas de LT, iniciando da temperatura ambiente e aquecendo até a fase isotrópica, ou resfriando do nemático ambiente até a fase isotrópica reentrante.

A cubeta de quartzo foi colocada dentro do porta-amostras (fabricado em alumínio) com temperatura controlada e estabilizada com o banho térmico. A

qualidade do acoplamento térmico da cubeta com as paredes de alumínio foi garantida com pasta térmica.

Nas as medidas de calor específico, as amostras foram acondicionadas em pequenos porta-amostras de alumínio, tampados e vedados com uma ferramenta especial (uma prensa própria). Determinamos a quantidade de amostra dentro dos porta-amostras, pesando os mesmos com e sem amostra. Elas tinham capacidade para armazenar cerca de 20mg de amostra.

Para as medidas de índice de refração as amostras foram colocadas dentro de uma cubeta (0,5mm de espessura), vedadas nas extremidades com fita de teflon.

2.8 – Referências

- 2.1 A. C. Bento, A. J. Palangana, L. R. Evangelista, M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, E. C. Silva and A. M. Mansanares, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(24), 3371 (1996).
- 2.2 H. Ono, K. Takaeda and K. Fujiawara, *App. Spectrosc.*, **49**(8), 1189 (1995).
- 2.3 J. Geoges and J. M. Mermet, *App. Spectrosc.*, **44**(1), 112 (1990).
- 2.4 S. M. Shilibi, L. L. A. Dantas and D. Walton, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 674 (1998).
- 2.5 M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, F. Scudieri, *Phys. Rev. E*, **58**(5), 5860 (1998).
- 2.6 N. A George, C. P. G. Vallabhan, V. P. N. Nampoori, A. K. George and P. Radhakrishnan, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **33**, 1 (2000).
- 2.7 S. L. Gómez, F. L. S. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, T. Kosa, M. Muramatsu and R. J. Horowicz, *Phys. Rev. E*, **59**(3), 3059 (1999).

- 2.8 D. Dadarlat, M. Bicazan, A. Frandas, V. V. Morariu, A. Pasca, H. Jalink and D. Bicanic, *Instr. Scienc. & Thecnology*, **25**(3), 235 (1997).
- 2.9 Jan Thoen, *Int. Jor. Mod. Phys B*, **18 & 19**, 2157(1995).
- 2.10 D. W. Mayo, R. M. Pike, P. K. Trumper, **Microscale organic laboratory**, pp, 836-845 (1980).
- 2.11 I. Haller, H. A. Huggins and M. J. Freiser, *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, **16**, 53 (1972).
- 2.12 A. V. A. Pinto, A. Barbosa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **309**, 45 (1998).
- 2.13 A. A. Barbosa, A. J. Palangana, *Phys. Rev. E*, **56**(2), 2295(1997).
- 2.14 J. R. D. Pereira, **Tese de mestrado**, UNICAMP, Campinas - SP, 1995
- 2.15 L. S. Azechi, R. F. da Costa, A. N. Medina e F. G. G. Grandra, *Rev. de Fis. Aplic. e Instr.*, **20**(2), 70 (1995).
- 2.16 A. A. Barbosa, **Tese de doutorado**, Dep. Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 1995.
- 2.17 T. Kroin, **Tese de doutorado**, IFUSP, Universidade de São Paulo (1984).
- 2.18 J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S.P.S. Porto and J. R. Whinery J. *Appl. Phys.* **36** 3-8 (1965).
- 2.19 J. Shen, M. L. Baesso and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75**, 3738 (1994).
- 2.20 S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne, *App. Optcs* **21**, 1663 (1982).
- 2.21 A E. Sigman, **Introduction to lasers and masers**, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York, 1971.
- 2.22 H.S. Carslaw and J.Jaerger , **Conduction of heat in solids**, 2nd Ed. Claredndon Press, Oxford, 1959.
- 2.23 E.E. Wahlstrom - **Cristalografia Óptica**, Livro Técnico S.A. / EDUSP (1969).
- 2.24 S. R. Sandler, W. Karo, **Organic chemistry**, 12-I (2nd ed.), Orlando, Academic Press, Inc., 1983.
- 2.25 **Ferrofluidics Corporation**, 40 Simon Street, Nashua, NH 03061 U.S.A.

CAPÍTULO 3

Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos com as técnicas de lente térmica, refratometria Abbe, calorimetria e densitometria. Analisaremos as medidas da difusividade térmica, do coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), do índice de refração, do calor específico e da densidade. Os resultados abordam a fase nemática (N_c) e as transições isotrópico reetrante-nemático ($I_{re} \leftrightarrow N_c$, amostra AM1), e nemático-isotrópico ($N_c \leftrightarrow I$, amostras AM1 a AM3). Determinaremos no final do capítulo os coeficientes de polarizabilidade eletrônica em CLL e CLT (amostra AM4) nas fases nemática e isotrópica. Para isto usaremos um modelo que será apresentado na seção 3.2.

3.1 - Medidas de lente térmica

A figura 3.1 apresenta três sinais transientes de lente térmica para a amostra AM1 na orientação planar (paralela) em três temperaturas diferentes. Estes sinais transientes correspondem à variação de intensidade do feixe de prova no detector, em função do tempo de formação da lente térmica na amostra. As figuras 3.1(a) e 3.1(c) representam uma variação negativa ($\Delta I < 0$) na intensidade do feixe de prova no detector. Por outro lado, a figura 3.1(b) representa uma variação positiva ($\Delta I > 0$) na intensidade do feixe laser de prova no detector. Amostras com $dn/dT > 0$ apresentam sinal de lente térmica com variação positiva e amostras com $dn/dT < 0$ apresentam

variação negativa. Sendo assim, a figura 3.1 mostra sinais transientes de LT com o coeficientes $dn_{\parallel}/dT < 0$ em $34,5^{\circ}\text{C}$ na fase nemática, com $dn_{iso}/dT < 0$ em $52,0^{\circ}\text{C}$ na fase isotrópica e com $dn_{\parallel}/dT > 0$ em $48,8^{\circ}\text{C}$ na fase nemática próximo à transição $N_c \leftrightarrow I$. A figura 3.2 mostra três transientes de LT para a amostra AM2, na orientação homeotrópica (perpendicular), em temperaturas próximas à transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$.

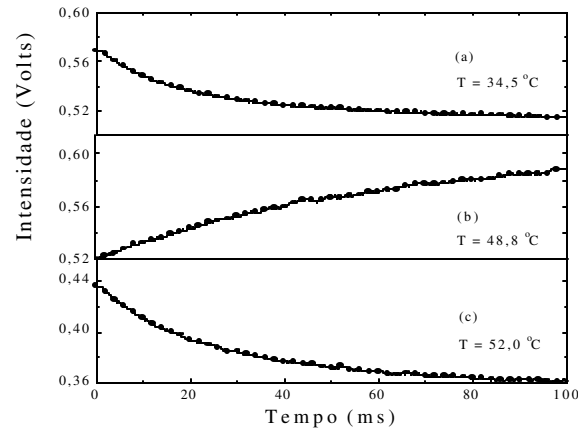


Figura 3.1: Sinais transientes de lente térmica para a amostra AM1 na orientação planar em três temperaturas: a) fase nemática ($34,5^{\circ}\text{C}$); b) fase nemática ($48,8^{\circ}\text{C}$); c) fase isotrópica. ($52,0^{\circ}\text{C}$).

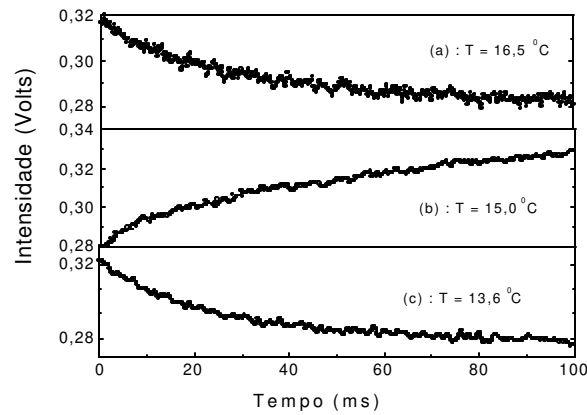


Figura 3.2: Sinais transientes de lente térmica para a amostra AM2 na orientação homeotrópica em três temperaturas: a) fase nemática ($16,5^{\circ}\text{C}$); b) fase nemática ($15,0^{\circ}\text{C}$); c) fase isotrópica reentrante ($13,6^{\circ}\text{C}$).

Observa-se na figura 3.2 transientes com coeficientes $dn_{\perp}/dT < 0$ nas figuras 3.2 (a) e 3.2(c) e $dn_{\perp}/dT > 0$ na figura 3.2(b). As medidas de lente térmica foram realizadas em várias temperaturas diferentes dentro da fase nemática. Resultaram destas medidas vários sinais transientes que foram ajustados através da Eq. 2.11. Deste ajuste foram determinados os parâmetros θ e t_c . O parâmetro $\theta = -(A P_e L / \lambda_p k) (dn/dT)$ representa a variação de intensidade induzida no feixe de prova (pela lente térmica) e $t_c = (\omega_{le}^2 / 4D)$ a relação entre o tempo de formação da lente térmica e a taxa de propagação de calor dentro da amostra (difusividade térmica). Efeitos de reorientação da amostra dentro da fase nemática são induzidos pela ação do campo elétrico linearmente polarizado e ocorrem na escala de segundos [3.1]. Como realizamos as medidas de LT com laser de excitação circularmente polarizado, e com transientes curtos (no máximo 100 ms) podemos desconsiderar estes efeitos. Assim sendo, os transientes de lente térmica refletem somente o efeito térmico induzido na amostra pelo feixe de excitação.

Os parâmetros P_e , L e λ_p são parâmetros da configuração experimental de LT ($L = 0,5 \text{ mm}$ e $\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$) e são fixos e positivos. Já, os parâmetros $A_{(\parallel, \perp)}$ e $k_{(\parallel, \perp)}$ podem variar, dependem das características térmicas e óticas da amostra, mas são sempre positivos. Sendo assim, podemos estudar o comportamento do coeficiente dn/dT interpretando a razão (θ/P_e) obtida da medida de LT, pois $\theta \propto -dn/dT$.

As figuras 3.3 e 3.4 mostram os valores de $\theta_{\parallel}$ e $\theta_{\perp}$ normalizados pela potência do laser de excitação para a amostra AM1 em função da temperatura. Podemos observar que as duas razões $(\theta_{\parallel}/P_e)$ e $(\theta_{\perp}/P_e)$ são positivas na fase nemática. Todavia, a razão $(\theta_{\parallel}/P_e)$ é negativa e $(\theta_{\perp}/P_e)$ é positiva na transição de fase $N_c \leftrightarrow I$. As variações das razões $(\theta_{\parallel}/P_e)$ e $(\theta_{\perp}/P_e)$ na transição de fase $N_c \leftrightarrow I$ correspondem a fortes mudanças que ocorrem na amostra, quando a mesma passa da fase nemática para a fase isotrópica. Como os parâmetros $A_{\parallel}$, $k_{\parallel}$, P_e , L e λ_p são positivos, podemos

concluir que a inversão de sinal na razão $(\theta_{\parallel}/P_e)$, na transição $N_c \leftrightarrow I$, é resultado da mudança de sinal no coeficiente $(dn_{\parallel}/dT)$, visto que este coeficiente pode assumir valor positivo ou negativo.

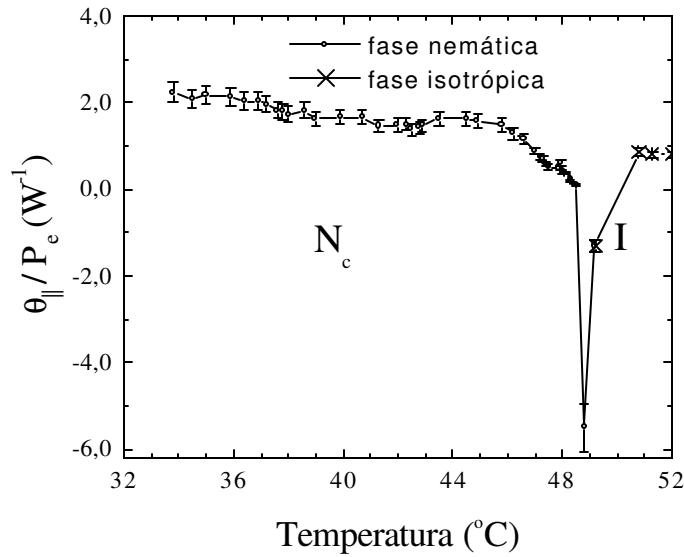


Figura 3.3: Valores de θ normalizados pela potência do feixe de excitação para a amostra AM1 na orientação planar, em função da temperatura.

Podemos dizer com base na relação $\theta/P_e \propto -dn/dT$, a partir das figuras 3.3 e 3.4, que os coeficientes $dn_{\parallel}/dT$ e $dn_{\perp}/dT$ são negativos em todo o domínio fase nemática N_c . Entretanto, o coeficiente $dn_{\parallel}/dT$ tem seu sinal invertido, ficando positivo na transição $N_c \leftrightarrow I$, enquanto $dn_{\perp}/dT$ se mantém negativo, tornando se ainda menor. Denominamos domínio da fase nemática a região longe das temperaturas de transição $N_c \leftrightarrow I$ e $I_{re} \leftrightarrow N_c$.

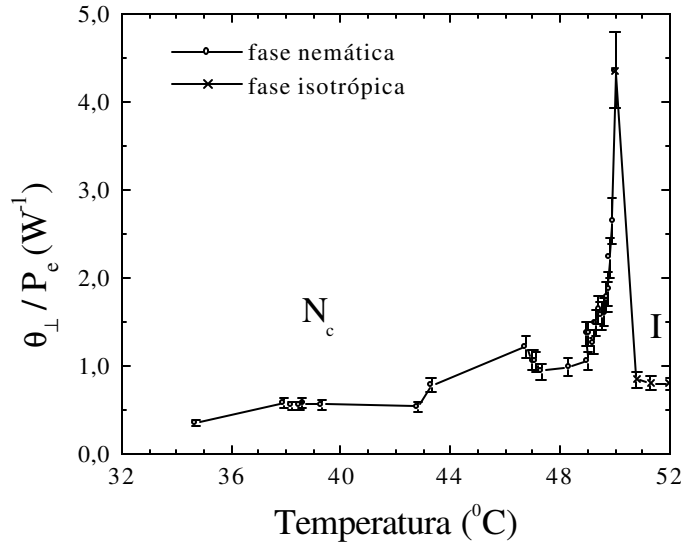


Figura 3.4: Valores de θ normalizados pela potência do feixe de excitação para a amostra AM1 na orientação homeotrópica, em função da temperatura.

A inversão de sinal do coeficiente $dn_{\parallel}/dT$ na transição $N_c \leftrightarrow I$, assim como os dois coeficientes $dn_{\parallel}/dT < 0$ e $dn_{\perp}/dT < 0$ na fase nemática, mostra um comportamento atípico para os índices de refração dos CLL na fase nemática. Geralmente os CLT apresentam os coeficientes $dn_{\parallel}/dT < 0$ e $dn_{\perp}/dT > 0$ em toda a extensão da fase nemática (inclusive na transição nemático-isotrópico, $N \leftrightarrow I$) [3.2].

As figuras 3.5 e 3.6 mostram as razões $(\theta_{\parallel}/P_e)$ e $(\theta_{\perp}/P_e)$ para a amostra AM2 em função da temperatura contemplando as fases $I_{re} \leftrightarrow N_c \leftrightarrow I$. Observa-se valores positivos para a razão $(\theta_{\parallel}/P_e)$ na primeira transição ($I_{re} \leftrightarrow N_c$) e valores negativos na segunda transição ($N_c \leftrightarrow I$). Se compararmos a razão (θ/P_e) das duas fases isotrópicas I_{re} e I veremos que ambas as fases isotrópicas apresentam os coeficientes $dn_{ire}/dT < 0$ e $dn_{iso}/dT < 0$, apesar de estarem em regiões de temperaturas diferentes (uma em baixa e outra em alta). A diferença de valor entre as razões $(\theta_{\parallel}/P_e)$ e $(\theta_{\perp}/P_e)$

na fase nemática está associada com a orientação das micelas. A orientação homeotrópica produz mais espalhamento que a orientação planar e modifica a potência incidente na amostra.

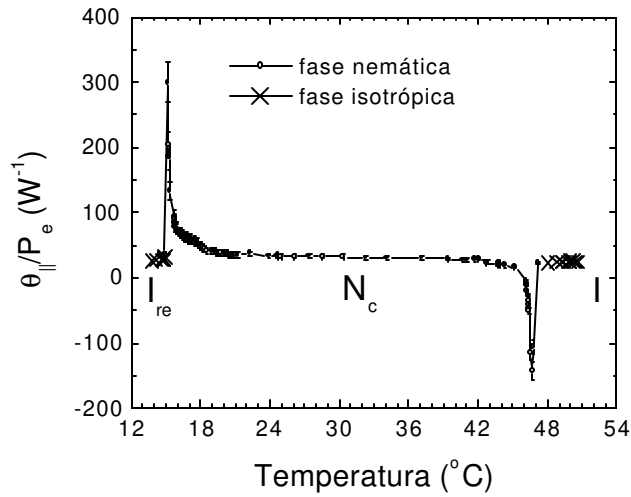


Figura 3.5: Valores de θ normalizados pela potência do feixe de excitação para a amostra AM2 na orientação planar, em função da temperatura.

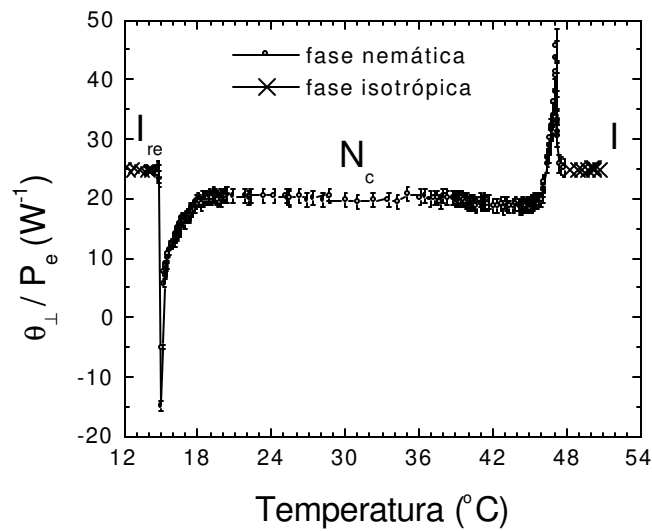


Figura 3.6: Valores de θ normalizados pela potência do feixe de excitação para a amostra AM2 na orientação homeotrópica, em função da temperatura.

Uma característica importante das figuras 3.5 e 3.6 é que elas mostram o comportamento singular das razões $(\theta_{\parallel}/P_e)$ e $(\theta_{\perp}/P_e)$ nas transições de fases $N_c \leftrightarrow I$ e $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Sendo assim, a técnica de LT também pode ser usada para caracterizar transições de fase em CLL. Por outro lado, do ponto vista microscópico podemos usar a razão (θ/P_e) para analisar o comportamento do coeficiente dn/dT em função da temperatura. Esta análise será feita na seção 3.3.

3.2 - Modelo para o coeficiente dn/dT em cristais líquidos nemáticos

O índice de refração em meios isotrópicos é descrito pela equação de Lorenz-Lorentz modificada por Vukls (Eq. 1.25):

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_i = \frac{R_i}{v} \quad \text{Eq. 3. 1}$$

onde R_i é a refratividade molar (Eq. 1.16) na direção i e v é o volume molar. Explicitando os índices de refração $n_{i(\parallel, \perp)}$ na Eq. 3.1, obtemos:

$$n_i^2 = 1 + \frac{R_i}{v} (\langle n^2 \rangle + 2) \quad \text{Eq. 3. 2}$$

Derivando em relação T , ficamos com:

$$\frac{dn_i}{dT} = \frac{1}{2n_i} \left[\frac{d}{dT} \left(1 + \frac{R_i}{v} (\langle n^2 \rangle + 2) \right) \right] \quad \text{Eq. 3. 3}$$

Desenvolvendo a expressão anterior, rearranjando e substituindo os termos $(1/R_i)(dR_i/dT)$ e $(1/v)(dv/dT)$ por ϕ_i (Eq. 1.21) e β (Eq. 1.5), chega-se à seguinte expressão:

$$\frac{dn_i}{dT} = A_i (\phi_i - \beta) + B_i \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} \quad \text{Eq. 3. 4}$$

sendo

$$A_i = \frac{(n_i^2 - 1)}{2n_i} \quad \text{Eq. 3. 5}$$

e

$$B_i = \frac{A_i}{\langle n^2 \rangle + 2} \quad \text{Eq. 3. 6}$$

onde estas duas constantes A_i e B_i são positivas e dependem dos índices de refração n_i (extraordinário e ordinário). Os coeficientes β e $d\langle n^2 \rangle/dT$ são parâmetros não direcionais, de forma que a anisotropia em (dn/dT) fica contida em A_i (B_i) e ϕ_i . Porém, se considerarmos as componentes do índice de refração $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ em $d\langle n^2 \rangle/dT$, teremos um sistema de equações acopladas em $(dn_{\parallel}/dT)$ e $(dn_{\perp}/dT)$. Entretanto, este sistema pode ser resolvido e chega-se à seguinte solução:

$$\frac{dn_{\parallel}}{dT} = p_{\parallel} (\phi_{\parallel} - \beta) - 2q_{\parallel} (\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) \quad \text{Eq. 3. 7}$$

e

$$\frac{dn_{\perp}}{dT} = p_{\perp}(\phi_{\perp} - \beta) + q_{\perp}(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) \quad \text{Eq. 3. 8}$$

sendo

$$p_i = \frac{(n_i^2 - 1)(\langle n^2 \rangle + 2)}{6n_i} \quad \text{Eq. 3. 9}$$

e

$$0 q_i = \frac{(n_{\parallel}^2 - 1)(n_{\perp}^2 - 1)}{18n_i} \quad \text{Eq. 3. 10}$$

Tanto a Eq 3.4 como as Eqs. 3.7 e 3.8 podem ser usadas para interpretar os coeficientes (dn_i/dT) . Considerando que as constantes A_i e B_i são positivas (sendo $A_i > B_i$) e que o termo $d\langle n^2 \rangle/dT$ não tem contribuição de anisotropia na Eq. 3.4, podemos concluir que o sinal dos coeficientes (dn_i/dT) será dominado pela diferença $(\phi_i - \beta)$. Usando as Eqs 3.7 e 3.8 e fazendo a aproximação $p_{\parallel} \cong p_{\perp} = p$ e $q_{\parallel} \cong q_{\perp} = q$ (condição de baixa birrefringência) chegaremos à seguinte expressão:

$$\frac{d(n_{\parallel} - n_{\perp})}{dT} = (p - 3q)(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) \quad \text{Eq. 3. 11}$$

onde $(p - 3q)$ é uma constante que depende dos índices de refração extraordinário e ordinário. Esta última equação (Eq. 3.11) permite uma conexão direta entre a derivada

da birrefringência $(d(\Delta n)/dT)$ e a diferença dos coeficientes de polarizabilidade eletrônica paralela e perpendicular.

Explicitando o coeficiente ϕ_i na Eq. 3.4, ficamos com:

$$\phi_i = \beta + \frac{1}{A_i} \left(\frac{dn_i}{dT} - B_i \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} \right) \quad \text{Eq. 3. 12}$$

Esta expressão poderá ser usada para determinar o coeficiente de polarizabilidade eletrônica em função dos coeficientes dn_i/dT , β e dos índices de refração n_i .

Usaremos na próxima seção este modelo para interpretar os resultados de lente térmica da razão (θ/P) e a Eq. 3.12 para determinar o coeficiente ϕ_i em CLL e CLT nas seções 3.7 e 3.8.

3.3 - Interpretação da razão θ/P

Vamos estudar nessa seção o comportamento da razão (θ_i/P) das figuras 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 em função dos coeficientes dn_i/dT , ϕ_i e β . A tabela 3.1 apresenta os índices de refração para a amostra AM2 (sem ferrofluido) em temperatura ambiente, medidos através do refratômetro de Abbe.

Temperatura (°C)	Fase	Índice de refração		Birrefringência $\Delta n = (n_e - n_o)$
		$n_e(n_{\parallel})$	$n_o(n_{\perp})$	
26	Nemática	1,3780	1,3808	-0,0028

Tabela 3.1: Medidas do índice de refração em temperatura ambiente para a amostra AM2 (sem ferrofluido).

Observamos na tabela 3.1 que o índice de refração ordinário é maior que o índice de refração extraordinário, o que nos dá uma birrefringência negativa ($\Delta n < 0$) para a fase N_c . Os índices de refração $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ mostrados na tabela 3.1 são aproximadamente iguais ($|\Delta n| \ll n_i$), de modo que podemos fazer as aproximações $p_{\parallel} = 0,4244 \approx p_{\perp} = 0,4272 = p$ e $q_{\parallel} = 0,03286 \approx q_{\perp} = 0,03279 = q$. Sendo assim, temos a relação $q \approx (p/13) \ll p$. Logo $(p - 3q) > 0$ e a partir da Eq. 3.11 podemos escrever $\frac{d}{dT}(n_{\parallel} - n_{\perp}) \propto (\phi_{\parallel} - \phi_{\perp})$. Esta última expressão nos diz que o sinal da derivada da birrefringência será determinado pela diferença $(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp})$ e será válida para CL com pequena birrefringência.

A figura 3.7 mostra medidas de birrefringência para a amostra AM2 (sem ferrofluido) realizada através do método de conosopia ótica. Podemos observar no sentido crescente de temperatura que a birrefringência aumenta em função da temperatura, desde a transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$, até um máximo (em temperatura ambiente) e depois diminui ao se aproximar da transição $N_c \leftrightarrow I$.

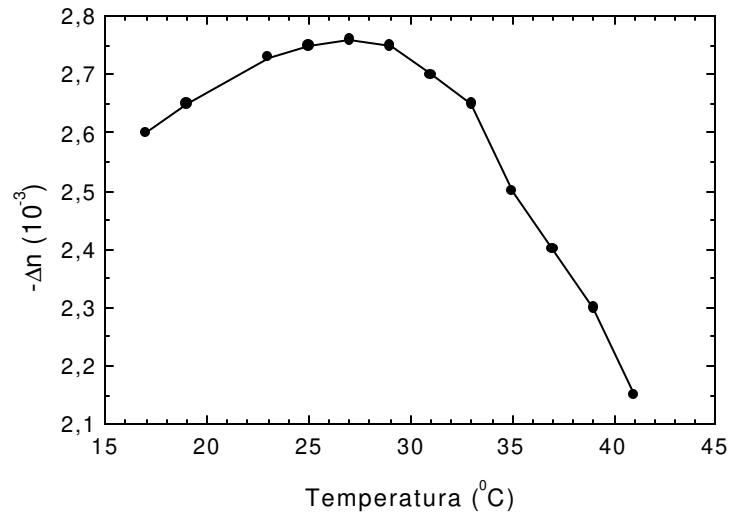


Figura 3.7: Medidas de Δn para a amostra AM2 (sem ferrofluido) realizadas pelo grupo de cristal líquido do DFI- UEM.

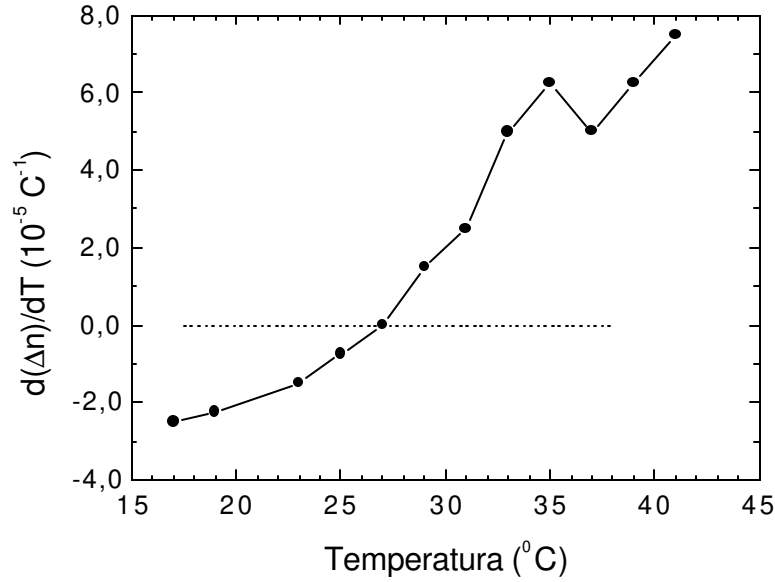


Figura 3.8: Derivada da birrefringência determinada numericamente a partir da figura 3.7.

A derivada $d(\Delta n)/dT$, figura 3.8, mostra que $d(n_{\parallel} - n_{\perp})/dT < 0$ para a transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$, $d(n_{\parallel} - n_{\perp})/dT \approx 0$ para a temperatura ambiente (ponto de maior birrefringência da fase nemática, $\sim 26 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) e $d(n_{\parallel} - n_{\perp})/dT > 0$ para a transição $N_c \leftrightarrow I$.

Comparando os dados da tabela 3.1 (Δn) com a figura 3.7, vê-se que os índices de refração apresentados foram obtidos dentro da região de maior birrefringência da fase nemática (da seqüência $I_{re} \leftrightarrow N_c \leftrightarrow I$). Então a aproximação $p_{\parallel} \approx p_{\perp} = p$ e $q_{\parallel} \approx q_{\perp} = q$ foi feita no intervalo (de temperatura) com maior anisotropia ótica. Fora desta região $p_{\parallel}(q_{\parallel})$ tende a se aproximar ainda mais de $p_{\perp}(q_{\perp})$ devido ao decréscimo na birrefringência, e portanto a aproximação $d(\Delta n)/dT \approx (p - 3q)(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp})$, onde $(p - 3q) > 0$, é válida em toda a fase nemática.

Aplicando a aproximação $d(\Delta n)/dT = (p - 3q)(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp})$ na figura 3.8, chegaremos em $(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) < 0$ para a transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$ e $(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) > 0$ para a transição $N_c \leftrightarrow I$. Conclui-se então as relações $\phi_{\parallel} > \phi_{\perp}$ para a transição $N_c \leftrightarrow I$ e $\phi_{\parallel} < \phi_{\perp}$ para a transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$, sendo $\phi_{\parallel} = \phi_{\perp}$ para o ponto onde a birrefringência atinge seu máximo.

Considerando $\phi_{\parallel} = \phi_{\perp}$ nas Eqs. 3.7 e 3.8, teremos o segundo termo nestas Eqs (3.7, 3.8) aproximadamente zero, $2q_i(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) \approx 0$, de modo que o sinal dos coeficientes dn_i/dT será determinado pela relação:

$$dn_i/dT \propto (\phi_i - \beta) \quad \text{Eq. 3. 13}$$

que será válida para o meio da fase nemática. As figuras 3.5 e 3.6 mostram que em torno da região de maior birrefringência, as razões $\theta_{\parallel}/P_e$ e $\theta_{\perp}/P_e$ são positivas e os coeficientes $dn_{\parallel}/dT$ e $dn_{\perp}/dT$ são negativos. Como já mencionado, esta característica é única do CLL nemático e não é encontrada no CLT, onde temos $dn_{\parallel}/dT < 0$ e $dn_{\perp}/dT > 0$ em toda a fase nemática. Desde que no meio da fase nemática $\phi_{\parallel} = \phi_{\perp}$ e $dn_i/dT < 0$, podemos deduzir da Eq. 3.13 a relação $\beta > \phi_i$ para a fase nemática. Então, podemos concluir a partir da Eq. 3.13 que o mecanismo dominante para a variação do índice de refração $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ do CLL na fase nemática é o coeficiente de expansão β . Por outro lado o mecanismo dominante do CLT nemático é a variação da polarizabilidade eletrônica nas direções paralela e perpendicular ao diretor, bem como ao longo do eixo maior da molécula [3.2, 3.3].

Obtivemos anteriormente a relação $\phi_{\parallel} > \phi_{\perp}$ para a transição $N_c \leftrightarrow I$ e $\phi_{\parallel} < \phi_{\perp}$ para a transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Aplicando $\phi_{\parallel} > \phi_{\perp}$ no segundo termo da Eq. 3.7 teremos $-2q_i(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) < 0$. Sendo o coeficiente $dn_{\parallel}/dT > 0$ e o segundo termo $-2q_i(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp})$ negativo na transição $N_c \leftrightarrow I$, podemos deduzir da Eq. 3.7 que $p_{\parallel}(\phi_{\parallel} - \beta)$ será positivo e então teremos a relação $\phi_{\parallel} > \beta$ para a transição $N_c \leftrightarrow I$. Considerando $\phi_{\parallel} < \phi_{\perp}$ para a transição

$I_{re} \leftrightarrow N_c$ e usando o mesmo raciocínio acima, chegaremos na relação $\phi_{\perp} > \beta$ para a transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Estas relações, válidas na aproximação liotrópica (baixa birrefringência), mostram que a mudança de sinal dos coeficientes $dn_{\perp}/dT$ na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$ e $dn_{\parallel}/dT$ na transição $N_c \leftrightarrow I$ é causada pelas variações dos coeficientes $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$.

Das figuras 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 vemos que a razão $\theta_{\parallel}/P_e$ varia mais que a razão $\theta_{\perp}/P_e$, tanto na transição de fase $I_{re} \leftrightarrow N_c$ como na transição de fase $N_c \leftrightarrow I$. As variações destas razões refletem o comportamento dos coeficientes dn_i/dT . O coeficiente β entra com o mesmo valor nas Eqs. 3.7 e 3.8 (para uma dada temperatura). Olhando para as razões $\theta_{\parallel}/P_e$ das figuras 3.3 e 3.5 vemos que o coeficiente $dn_{\parallel}/dT$ muda mais que o coeficiente $dn_{\perp}/dT$ (figuras 3.4 e 3.6). Logo podemos dizer que o coeficiente $\phi_{\parallel}$ sofre maior variação que o coeficiente $\phi_{\perp}$, ou seja $|\phi_{\parallel}| > |\phi_{\perp}|$ nas transições. Em outras palavras, a polarizabilidade eletrônica varia mais na direção paralela que na perpendicular ao diretor da fase ($\mathbf{n}$).

Levando-se em conta as Eqs. 1.29 e 1.30 vemos que a mudança na derivada da polarizabilidade com relação à temperatura tem duas contribuições: uma associada à mudança no alinhamento das micelas (ϕ_{orient}), e portanto ligada ao coeficiente dS/dT , sendo S o parâmetro de ordem, e outra associada às mudanças na forma (geometria) da micela (ϕ_{geom}), mudanças estas que alteram α_l e α_t (associadas portanto aos coeficientes $d\alpha_l/dT$ e $d\alpha_t/dT$). Uma rápida inspeção nas Eqs 1.29 e 1.30 revela que, próximo às transições de fase, onde $S \ll 1$, os termos associados a dS/dT resultam em:

$$\left(\frac{\phi_{\parallel}}{\phi_{\perp}} \right)_{orient} = -2 \quad Eq. 3.14$$

Este resultado, que diz que $|\phi_{\parallel}| > |\phi_{\perp}|$ e que $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$ têm sinais contrários, é condizente com a análise dos resultados dos dados experimentais feita acima à luz do modelo da secção 3.2.

Por outro lado, medidas de raios-X para a fase nemática discótica (N_D) indicam que o comprimento dos eixos paralelo e perpendicular sofre variações em função da temperatura, sendo estas variações mais acentuadas no eixo perpendicular (eixo mais longo) que no eixo paralelo (eixo mais curto)[3.4]. Tais variações associam-se a mudanças na forma da micela liotrópica, principalmente nas regiões de transição da fase nemática discótica - isotrópica. Estas variações de forma também influenciam os coeficientes $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$ através de $d\alpha_{\parallel}/dT$ e $d\alpha_{\perp}/dT$.

3.4 - Difusividade térmica em função da temperatura nas fases I_{re} - N_c - I

Lembrando que os parâmetros θ e t_c são determinados simultaneamente pelo ajuste dos sinais transientes de lente térmica, onde θ já foi interpretado nas seções anteriores, vamos nesta seção estudar o comportamento da difusividade térmica obtida a partir do parâmetro t_c . A difusividade térmica é determinada através da relação $D = \omega_v^2 / (4t_c)$. Como ω_{le} é fixo e t_c está no denominador da relação $D = \omega_v^2 / (4t_c)$ temos que quando t_c aumenta a difusividade térmica diminui e vice-versa. Observa-se que o comportamento de t_c em função da temperatura nas fases $I_{re} \leftrightarrow N_c \leftrightarrow I$ é o inverso do comportamento da difusividade térmica. A constante de lente térmica t_c varia mais nas transições $I_{re} \leftrightarrow N_c$ e $N_c \leftrightarrow I$ que na fase nemática. Na região de transição a constante t_c aumenta como consequência do decréscimo da difusividade térmica nesta região.

Os valores encontrados para a difusividade térmica em função da temperatura, a partir do ajuste dos sinais de LT, são apresentados na figura 3.9 e a razão das difusividades térmica paralela e perpendicular está mostrada na figura 3.10. Observa-se na fase nemática que a difusividade térmica paralela é maior que a difusividade térmica perpendicular. Este resultado está diretamente ligado à geometria da micela e à anisotropia na condutividade térmica, conforme mostra o Cap. 1 na seção 1.7, e está de acordo com a literatura [3.5]. Embora a diferença seja pequena, a difusividade térmica da fase isotrópica de cima (I) é ligeiramente maior que a difusividade térmica da fase isotrópica reentrante (I_{re}). Este comportamento é verificado em líquidos isotrópicos, em particular na água nesta faixa de temperatura [3.6, 3.7]. Na Eq. 1.44 podemos ver que este comportamento se deve ao fato de $(l^2/V_F^{1/3})$ variar pouco com a temperatura, enquanto que $\Omega_{gas} \propto \sqrt{T}$, fazendo portanto com que D_{liq} cresça com a temperatura.

Nas transições $I_{re} \leftrightarrow N_c$ e $N_c \leftrightarrow I$ vemos que tanto $D_{\parallel}$ quanto $D_{\perp}$ apresentam mínimos. Estes mínimos são causados pelo aumento no calor específico C_p nas transições ($D = k/\rho C_p$). Na verdade, além de C_p , tanto k quanto ρ também variam na transição de fase. Como os dados da figura 3.9 demonstram, $\kappa_{\parallel} > \kappa_{\perp}$ ($D_{\parallel} > D_{\perp}$) na fase nemática ($(D_{\parallel}/D_{\perp}) = (\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp})$, visto que ρ e C_p não são direcionais). Entretanto, a razão $(\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}) = (D_{\parallel}/D_{\perp})$ é no máximo 1,4 como pode ser visto na figura 3.10, assumindo valores em torno de 1,2 em quase toda a fase nemática. Assim sendo, nas transições de fase, partindo-se da fase nemática ($I_{re} \leftarrow N_c$ ou $N_c \rightarrow I$), $k_{\parallel}$ diminui do seu valor na fase nemática para κ_{iso} (ou κ_{ire}), enquanto que $\kappa_{\perp}$ sai de um valor menor e aumenta até κ_{iso} (ou κ_{ire}), sendo que estes últimos assumem valores intermediários entre $k_{\parallel}$ e $\kappa_{\perp}$ na fase nemática.

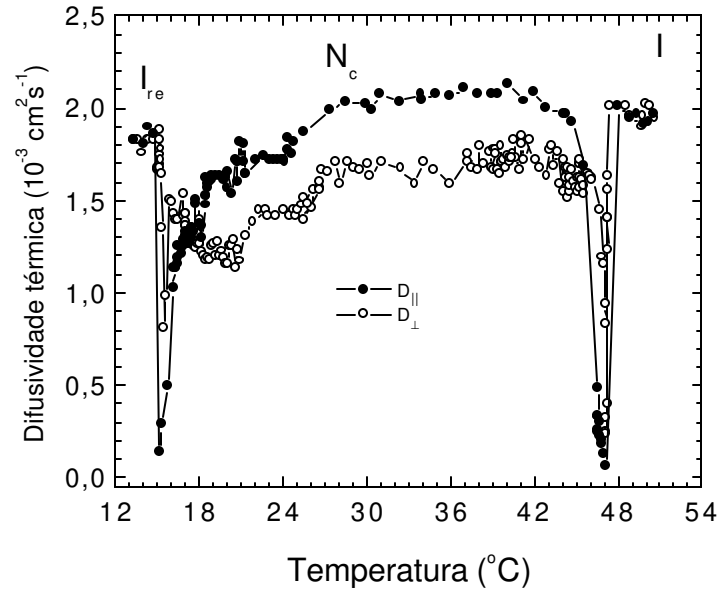


Figura 3.9: Difusividade térmica paralela e perpendicular em função da temperatura para a amostra AM2.

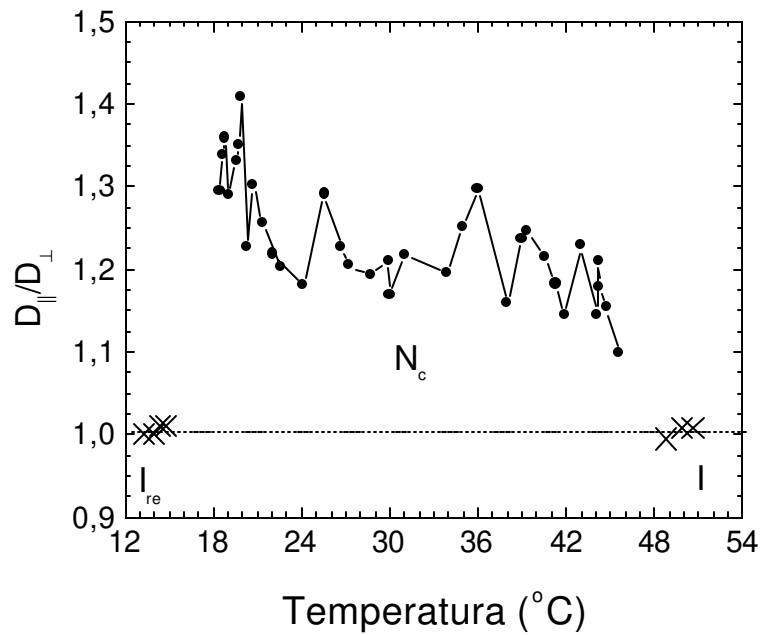


Figura 3.10: Razão das difusividades térmicas paralela e perpendicular para a amostra AM2. Os pontos próximos à transição foram omitidos devido à flutuação na razão causada pelo erro nas medidas.

A densidade também sofre uma descontinuidade nas transições de fase, entretanto sua variação relativa é pequena (veremos adiante que $(\Delta\rho/\rho) \sim 10^{-4}$ para a amostra AM2 nas duas transições). Desta forma podemos concluir que a variação na difusividade térmica ($D_{\parallel}$ e $D_{\perp}$) nas transições é devida ao aumento de C_p . A rigor, como $C_p \rightarrow \infty$ nas transições de fase, $D \rightarrow 0$, fazendo com que $t_c \rightarrow \infty$, o que resultaria no desaparecimento do sinal de lente térmica (este efeito seria nitidamente observado na amplitude do sinal de LT em regime modulado).

Se por um lado a forte variação de C_p nas transições domina as variações da difusividade térmica nestas regiões, por outro o parâmetro de ordem S é o principal responsável pelas variações da difusividade térmica ao longo da fase nemática (longe das transições). As Eqs. 1.65 e 1.66 descrevem o comportamento da difusividade térmica em função do parâmetro de ordem S . Reescrevendo estas equações, em unidade de $D_{\perp}^*$ as difusividades paralela e perpendicular ficam dadas por:

$$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}^*} = \frac{\kappa_{\parallel}}{\kappa_{\perp}} = \frac{(L/a)(1+2S) + (2-2S)}{3} \quad \text{Eq. 3.15}$$

e

$$\frac{D_{\perp}}{D_{\perp}^*} = \frac{\kappa_{\perp}}{\kappa_{\parallel}} = \frac{(L/a)(1-S) + (2+S)}{3} \quad \text{Eq. 3.16}$$

Deve-se notar que a dependência de ρ e C_p com a temperatura está embutida em $D_{\perp}^*$ (vide parágrafo logo abaixo da Eq. 1.64). Assim, a mudança de $D_{\parallel}$ ($D_{\perp}$) com a temperatura (ou com S), na Eq. 3.15 (3.16) reflete apenas a influência da condutividade térmica $k_{\parallel}$ ($\kappa_{\perp}$).

Dados de raios-X fornecem para a fase nemática (N_c) do sistema KL/DeOH/H₂O a razão $(L/a) \approx 1,5 - 1,6$ (com dimensões $L = 85\text{\AA}$ e $a = 55\text{\AA}$, [3.8]). Podemos encontrar o comportamento das difusividades $D_{\parallel}$ e $D_{\perp}$, em função da temperatura na fase nemática, através das Eqs. 3.15 e 3.16. Para isto vamos considerar $(L/a) = 1,55$. Também usaremos Δn (figura 3.7) para determinar o comportamento do parâmetro de ordem S ($S \propto \Delta n$) [3.9, 3.10], maximizado nos valores 1, 0,75 e 0,5. A figura 3.11 mostra o resultado da simulação do comportamento da difusividade térmica (utilizando as Eqs. 3.15 e 3.16) na fase nemática.

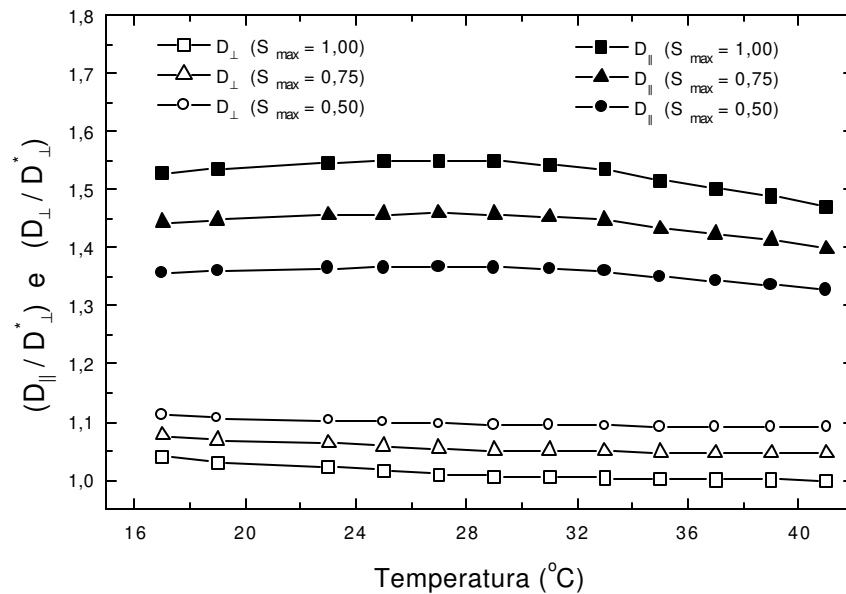


Figura 3.11: Simulações para a variação da difusividade térmica (paralela e perpendicular) em função da temperatura.

Observando a simulação da figura 3.11 e os dados experimentais de difusividade térmica na fase nemática (da figura 3.9), vemos que a difusividade térmica

paralela apresenta comportamento semelhante ao da simulação. Ou seja, a difusividade térmica paralela atinge um máximo na fase nemática e diminui nas transições $I_{re} \leftrightarrow N_c \leftrightarrow I$. Por outro lado, a difusividade térmica perpendicular da figura 3.11 é um pouco diferente da experimental, principalmente próximo às transições. A simulação da figura 3.11 para a fase nemática leva em conta somente a dependência orientacional (refletida em S) e não inclui o comportamento de C_p . Por este motivo não vemos, na figura 3.11, o forte decréscimo da difusividade térmica paralela e perpendicular nas regiões de transição (onde $C_p \rightarrow \infty$). Se fosse incluído o comportamento de C_p , teríamos uma forte atenuação na difusividade térmica (paralela e perpendicular) nas regiões de transição de fase.

A figura 3.12 apresenta o comportamento da razão das difusividades térmica paralela e perpendicular, calculada a partir dos dados da figura 3.11, para três valores do parâmetro de ordem S_{max} .

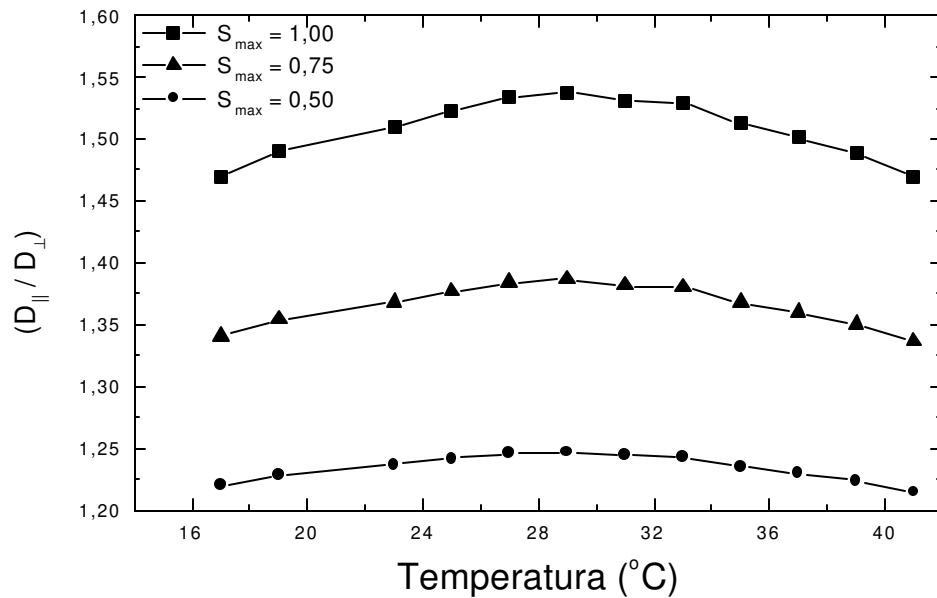


Figura 3.12: Comportamento da razão da difusividade térmica (paralela e perpendicular) calculado para três valores de S_{max} : 1, 0,75 e 0,5.

Podemos ver na figura 3.12 que o comportamento da razão $(D_{\parallel}/D_{\perp})$ é parecido com o da figura 3.10 (experimental), quando $S_{\max}=0,5$. Resultado semelhante já foi obtido anteriormente para a temperatura ambiente, apontando bom acordo entre modelo e experimento para $S=0,5$. Este valor de $S_{\max}$, por sua vez, encontra respaldo em resultados experimentais dos autores Acbento et al [3.5].

Finalmente, se considerarmos que a razão (L/a) varia com a temperatura, podemos usar a Eq. 1.67 e os dados experimentais da figura 3.10, além dos valores de S obtidos a partir de Δn (com $S_{\max} = 0,5$), e então obter (L/a) em função da temperatura. Fazendo-se este cálculo encontramos valores de (L/a) na faixa de 1,3 e 1,8 para a temperatura entre 18 e 45°C (figura 3.13). Não há, entretanto um comportamento regular destes valores, ou seja, eles oscilam entre 1,3 e 1,8 de forma aleatória, refletindo o erro experimental. O valor médio, entretanto é perfeitamente compatível com a Ref. [3.9]. Próximo às transições, onde se deve esperar uma maior variação de (L/a) , os dados experimentais da razão $(D_{\parallel}/D_{\perp})$ apresentam grande dispersão, inviabilizando uma análise conclusiva.

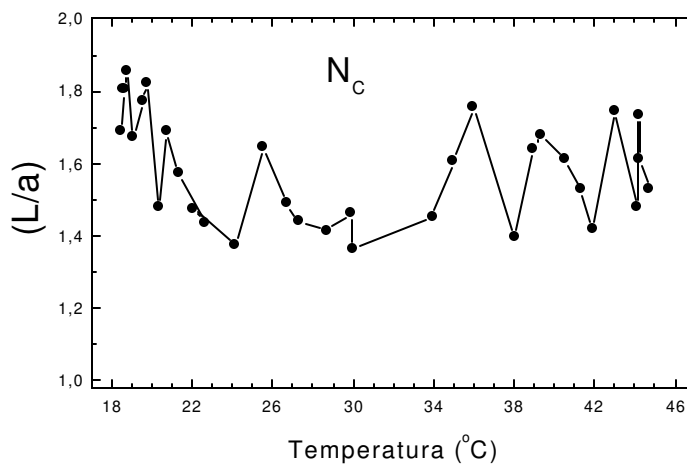


Figura 3.13: Comportamento da razão (L/a) em função da temperatura.

3.5 - Medidas de densidade e calor específico

Vamos destacar nesta seção o comportamento da densidade e do coeficiente β nas proximidades das transições $I_{re} \leftrightarrow N_c \leftrightarrow I$ da amostra AM2 (sem ferrofluido) e da transição $N_c \leftrightarrow I$ da amostra AM3. Mostraremos também o calor específico, a densidade e o coeficiente β na transição $N \leftrightarrow I$ da amostra AM4 (CLT MBBA). O estudo dos parâmetros ρ , β e c_p tem importância nos sistemas líquido cristalinos por fornecerem informações sobre a ordem da transição de fase. Particularmente espera-se uma descontinuidade da densidade (como consequência da variação do volume) em uma transição de fase de primeira ordem. Por outro lado, a variação da densidade (volume) ocorre de forma contínua para uma transição de fase de segunda ordem. Espera-se que os sistemas liotrópicos apresentem as transições de fases nemáticas uniaxiais-biaxiais como de segunda ordem e as transições nemáticas uniaxiais-isotrópicas como de primeira ordem [3.11].

A figura 3.14 mostra as medidas de densidade para a amostra AM2 (sem ferrofluido) em função da temperatura. Observa-se uma pequena descontinuidade na taxa de variação da densidade na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Para melhor visualizar este comportamento, adotamos o tratamento matemático $\Delta\rho = (\rho - \rho_{N_c})$ que é a diferença entre a densidade medida e a linha da variação da densidade extrapolada na fase nemática. O cálculo de $\Delta\rho$ tem como objetivo evidenciar a variação da densidade na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. A figura 3.14 mostra que a descontinuidade é pequena, porém suficiente para caracterizar a transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$ como uma transição de primeira ordem.

O valor da densidade ($\sim 1,014 \times g/cm^3$) encontrado para a amostra AM2 (sem ferrofluido), na fase nemática, está bem próximo do valor da densidade da água pura. Deve-se lembrar que a grande quantidade de água presente nos cristais líquidos liotrópicos nemáticos fica em torno de 60% em peso. A figura 3.15 mostra o

coeficiente de expansão β determinado numericamente através da relação $\beta = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)$ aplicada aos dados da figura 3.14.

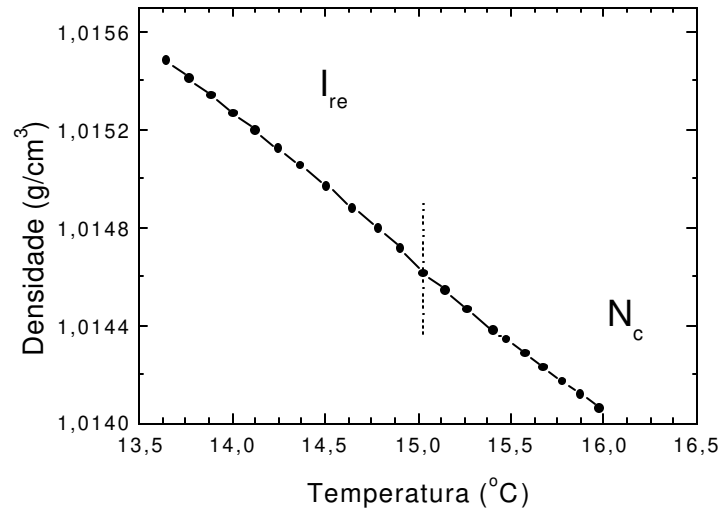


Figura 3.14: Medidas de densidade para a amostra AM2 (sem ferrofluido) na transição de fase $I_{re} \leftrightarrow N_c$.

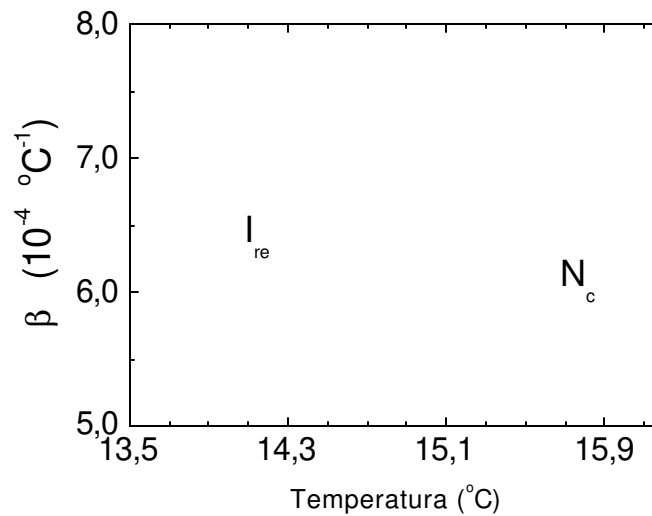


Figura 3.15: Coeficiente de expansão volumétrica (β) determinado numericamente para a amostra AM2 (sem ferrofluido).

A figura 3.15 mostra um crescimento no coeficiente de expansão β na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Podemos observar que o coeficiente β é aproximadamente $6,0 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na fase isotrópica reentrante, depois aumenta para $\sim 7,5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na transição $I_{re} - N_c$ e volta a diminuir para $\sim 5,5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na fase nemática. Esta variação no coeficiente β na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$ é um resultado esperado para uma transição de fase de primeira ordem.

A figura 3.16 apresenta o comportamento da densidade em função da temperatura para a amostra AM2 (sem ferrofluido) contemplando a transição $N_c \leftrightarrow I$. A densidade diminui linearmente com a temperatura na fase nemática, entretanto com taxa de variação muito pequena. Inserido na figura 3.16 temos o comportamento $\Delta\rho$. Observa-se que $\Delta\rho$, que neste caso é definido como $\Delta\rho = \rho - \rho_{iso}$, é ligeiramente maior na transição de fase $N_c \leftrightarrow I$ que na transição de fase $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Como a variação da densidade na transição $N_c \leftrightarrow I$ é maior que na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$, a mudança na inclinação da reta de variação da densidade na transição $N_c \leftrightarrow I$ pode ser observada visualmente na figura 3.16 com mais facilidade que na figura 3.15. Por este motivo denominamos a transição $N_c \leftrightarrow I$ como uma transição de fase de primeira ordem “forte” quando comparada com a transição de fase de primeira ordem “fraca” ($I_{re} \leftrightarrow N_c$). A maior variação da densidade revela uma maior variação do coeficiente β na transição $N_c \leftrightarrow I$ que na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Podemos ver isto na figura 3.17, que mostra que β passa de $\sim 6,0 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na fase N_c para $\sim 11,0 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na transição, voltando para aproximadamente $5,5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Usando a relação $\phi_\perp > \beta$ (desenvolvida na seção 3.3) na transição reentrante determina-se através da figura 3.15 o coeficiente $\phi_\perp > 7,5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, para a transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Por outro lado, obtemos através da relação $\phi_\parallel > \beta$ (da figura 3.17) o coeficiente $\phi_\parallel > 11 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a transição $N_c \leftrightarrow I$.

A figura 3.18 mostra os valores de densidade, em função da temperatura para a amostra AM3, medida através do densímetro de amostra vibrante. Estes valores foram pesquisados na literatura [3.12]. Tivemos como motivação usá-los para calcular o coeficiente β .

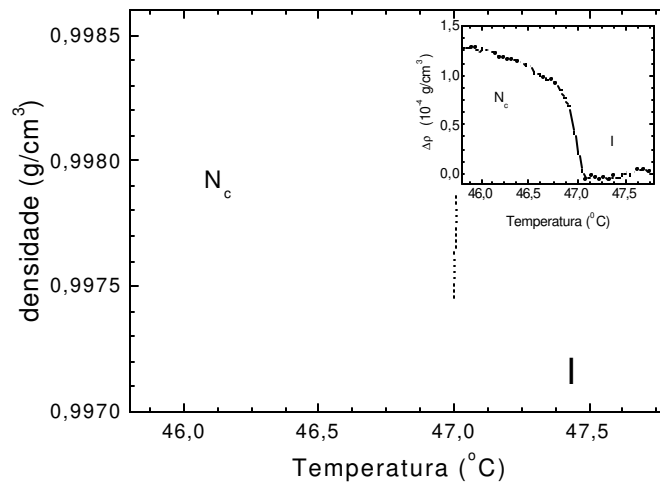


Figura 3.16: Medidas de densidade para a amostra AM2 (sem ferrofluido) nas fases $N_c \leftrightarrow I$.

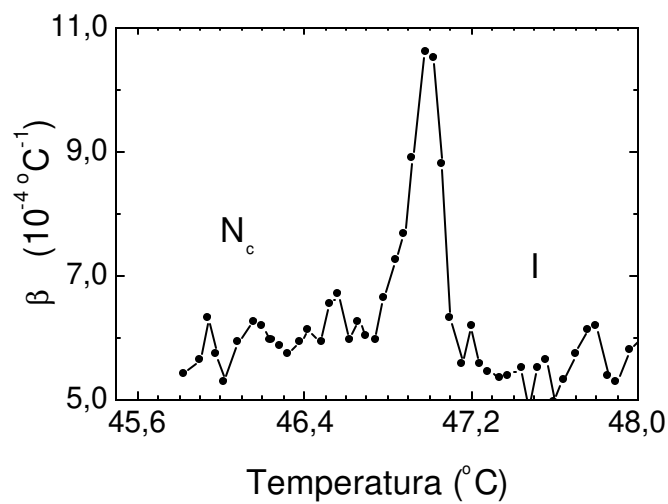


Figura 3.17: Coeficiente de expansão volumétrica (β) determinado numericamente para a amostra AM2 (sem ferrofluido).

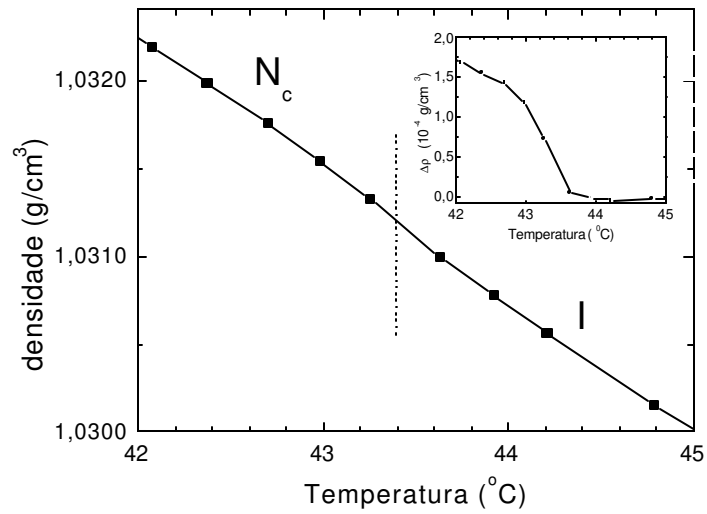


Figura 3.18: Medidas de densidade para a amostra AM3 nas fases $N_c \leftrightarrow I$ (Resultados obtidos da Ref 13).

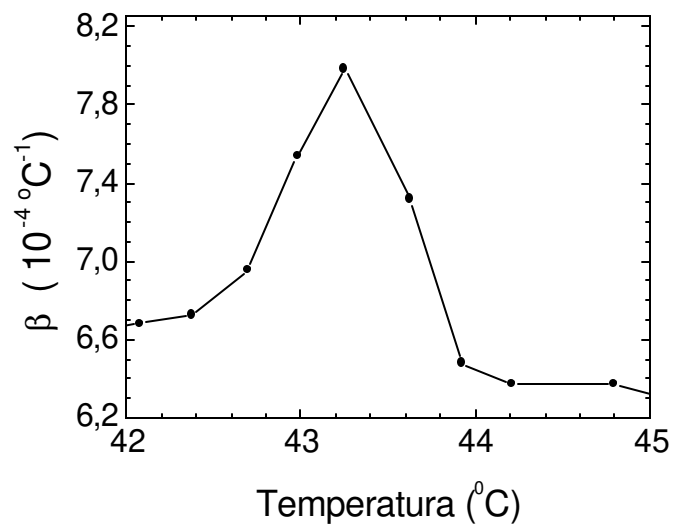


Figura 3.19: Coeficiente de expansão volumétrica (β) determinado numericamente para a amostra AM3.

A figura 3.19 mostra o coeficiente β determinado numericamente para a amostra AM3 a partir dos dados da figura 3.19. O coeficiente de expansão β da amostra AM3 mostra que a transição de fase $N_c \leftrightarrow I$ tem característica de primeira ordem, assim com a transição da amostra AM2 (sem ferrofluido). Entretanto, a figura 3.19 mostra que a variação em β é ligeiramente menor que na transição $N_c \leftrightarrow I$ da amostra AM2 (sem ferrofluido), além de ser bem mais alargada. A diferença entre estas duas amostras está apenas no composto KL presente na amostra AM1 e AM2, porém trocado pelo composto DPA na amostra AM3. Deve-se notar também o menor número de pontos experimentais, o que certamente prejudica a análise da forma da curva na transição.

As figuras 3.20 e 3.21 mostram a variação da densidade e do coeficiente de expansão (β) para a amostra termotrópica AM4 em função da temperatura. Observa-se na figura 3.20 que a densidade da amostra AM4 tem a mesma ordem de grandeza que as das amostras liotrópicas AM2 e AM3. Por outro lado, a descontinuidade na variação da densidade na transição de fase $N \leftrightarrow I$, mostrada na figura 3.20, é mais pronunciada que as descontinuidades vistas nas figuras 3.14, 3.16 e 3.18 referentes às amostras liotrópicas AM2 (sem ferrofluido) e AM3. Conseqüentemente a variação do coeficiente β na transição $N \leftrightarrow I$ é mais forte que a variação observada nas amostras AM2 e AM3, passando de $6,0 \times 10^{-4} ^\circ C^{-1}$ na fase N para $19 \times 10^{-4} ^\circ C^{-1}$ na transição, definindo uma transição $N \leftrightarrow I$ de primeira ordem mais “forte” que a transição $N_c \leftrightarrow I$ (também de primeira ordem).

A figura 3.22 apresenta as medidas do calor específico para a amostra termotrópica MBBA (AM4). O aumento do c_p na transição $N \leftrightarrow I$, de $3,9 J/gK$ para $4,7 J/gK$, voltando a $3,8 J/gK$ na fase isotrópica, indica uma transição de fase de primeira ordem. Se compararmos a figura 3.16 com a figura 3.15, veremos que tanto β quanto c_p aumentam na transição de fase $N - I$.

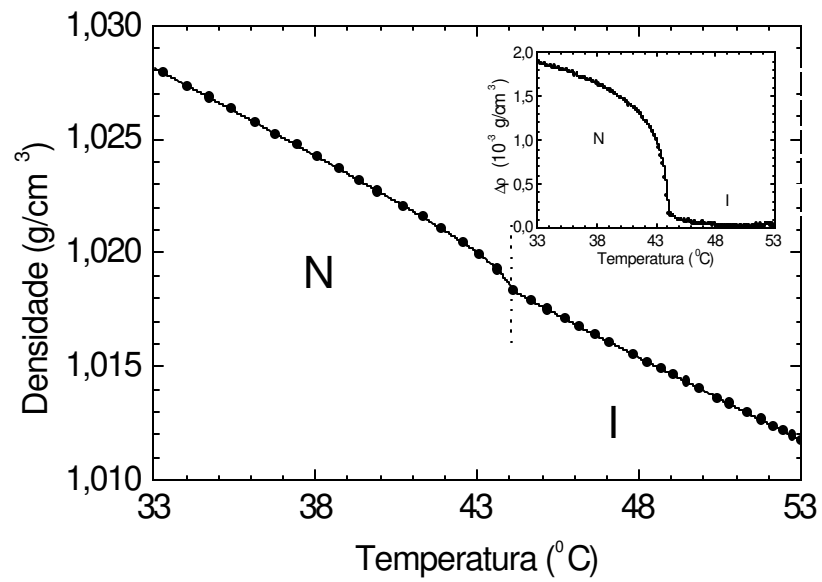


Figura 3.20: Medidas de densidade para a amostra AM4 (MBBA).

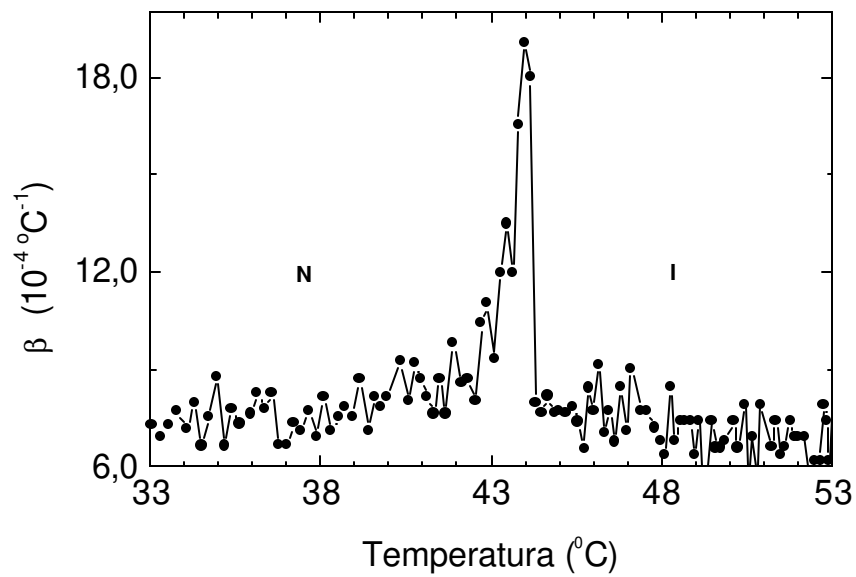


Figura 3.21: Coeficiente de expansão volumétrica (β) determinado numericamente para a amostra AM4.

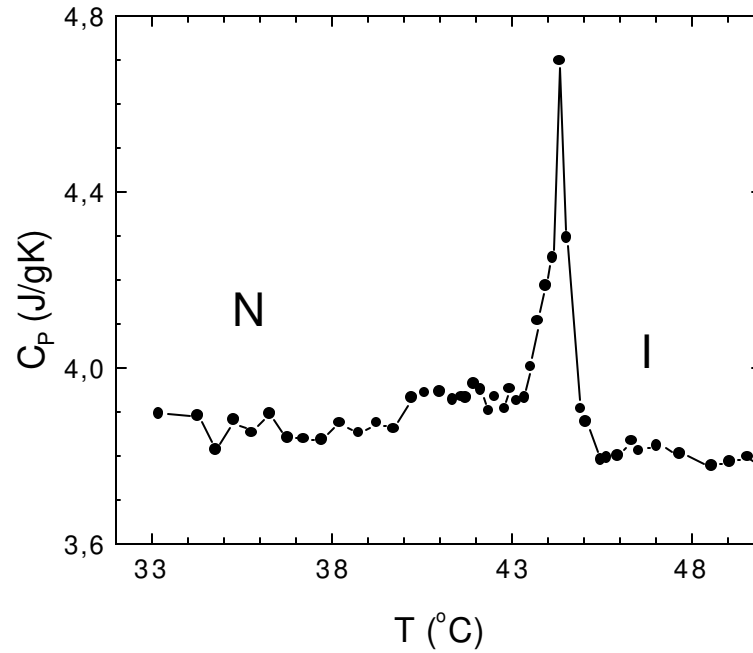


Figura 3.22: Variação do calor específico nas fases N-I para o MBBA mostrando uma transição de primeira ordem; Medidas realizadas com a técnica de calorimetria de relaxação térmica.

Não conseguimos medir o c_p para as amostras liotrópicas em função da temperatura, porém medimos em temperatura ambiente. A tabela 3.2 mostra o c_p para a amostra AM1 e água destilada em temperatura ambiente (este valor está em comum acordo com a literatura[3.13]).

Amostras	C_p (J g ⁻¹ K ⁻¹)
AM1 (CLL)	4,28
Água	4,19

Tabela 3.2: Medidas de C_p em temperatura ambiente através do método de relaxação térmica.

Podemos, a partir dos dados da tabela 3.2, calcular os valores das condutividade térmicas paralela e perpendicular, $\kappa_{\parallel}$ e $\kappa_{\perp}$, através da seguinte relação: $\kappa_i = \rho C_p D_i$. Usando os dados das figuras 3.9 ($D_{\parallel} = 1,87 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $D_{\perp} = 1,45 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e 3.16 ($\rho = 1,0106$), em temperatura ambiente (25°C), encontramos os seguintes valores para a condutividade térmica: $\kappa_{\parallel} = 8,09 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\kappa_{\perp} = 6,27 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Estes valores fornecem o valor médio $\langle \kappa \rangle = (1/3)(\kappa_{\parallel} + 2\kappa_{\perp}) = 6,87 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ não muito distante do valor de condutividade térmica da água pura, ($\kappa_{\parallel} = 5,9 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), na temperatura de 20°C [3.13].

3.6 - Polarizabilidade eletrônica em CLL na fase nemática

Realizaremos nesta seção uma análise quantitativa dos coeficientes $(dn/dT)_{\parallel, \perp}$ determinados numericamente através de dados obtidos na literatura [3.14]. Apresentaremos os coeficientes $(dn/dT)_{\parallel, \perp}$ para a amostra AM3 e os usaremos para calcular os coeficientes de polarizabilidade eletrônica $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$.

A figura 3.23 mostra os índices de refração para a amostra AM3 em função da temperatura nas fases nemática-isotrópica. Observamos na figura 3.23 que os dois índices de refração, $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$, diminuem com o aumento da temperatura de forma quase linear, até em torno de $41,6^{\circ}\text{C}$. Deste ponto em diante, até a transição de fase $N_c \leftrightarrow I$, em $43,5^{\circ}\text{C}$, o índice de refração $n_{\parallel}$ pára de diminuir e começa aumentar. Podemos observar na figura 3.23 que quando $n_{\parallel}$ aumenta (a partir de $41,6^{\circ}\text{C}$) $n_{\perp}$ diminui com uma taxa maior que a anterior, dentro da fase N_c . Após a transição $N_c \leftrightarrow I$ a amostra

passa a ter somente o índice de refração n_{iso} (da fase isotrópica) que decresce com o aumento de temperatura. A figura 3.24 mostra a birrefringência para a amostra AM3, determinada a partir da diferença $\Delta n = (n_{\parallel} - n_{\perp})$ usando-se os dados da figura 3.23.

Olhando para a região da fase nemática desde 25°C até 40°C (próximo da transição $N_c \leftrightarrow I$), veremos que a birrefringência sofre maior variação após 40°C, quando ela diminui de $1,5 \times 10^{-3}$ para zero (na transição $N_c \leftrightarrow I$) dentro de um pequeno intervalo de temperatura. Ou seja, temos grande variação em Δn dentro de um pequeno intervalo de temperatura quando comparamos com toda a extensão da fase nemática.

A figura 3.25 mostra a derivada numérica dos índices de refração da figura 3.23.

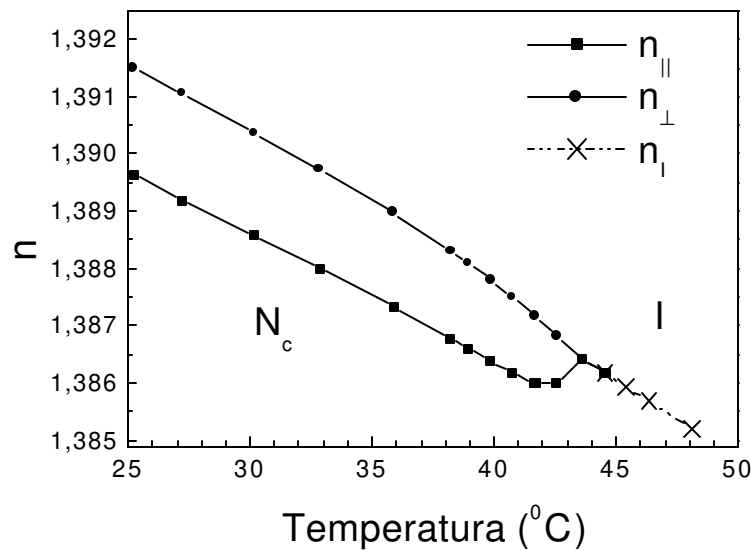


Figura 3.23: Índices de refração ordinário ($n_{\perp}$) e extraordinário ($n_{\parallel}$) para a amostra liotrópica AM3 (dados obtidos da Ref. 3.14).

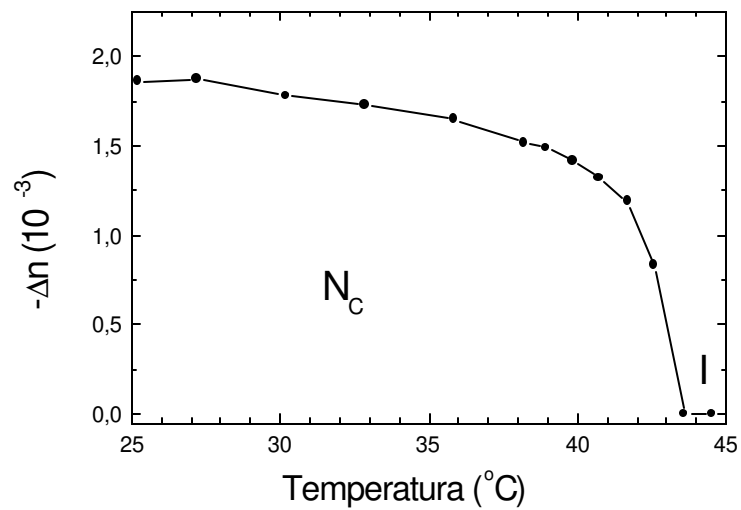


Figura 3.24: Birrefringência para a amostra AM3 determinada a partir dos dados da figura 3.25.

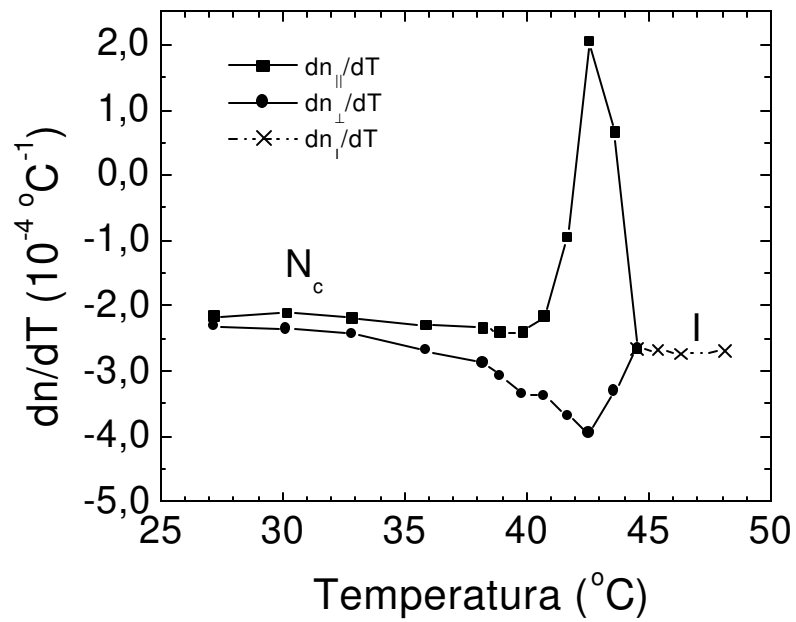


Figura 3.25: Derivada numérica dos índices de refração ordinário e extraordinário para amostra liotrópica AM3.

Observamos na figura 3.25 que os coeficientes $(dn/dT)_{\parallel,\perp}$ são negativos no domínio da fase nemática que se estende desde 25°C até $\sim 41,5^{\circ}\text{C}$. Após esta temperatura, até a transição de fase $N_c \leftrightarrow I$, o coeficiente $dn_{\perp}/dT$ diminui e o coeficiente $dn_{\parallel}/dT$ aumenta, mudando de sinal e se tornando positivo nas proximidades da transição de fase $N_c \leftrightarrow I$. Já a fase isotrópica apresenta o coeficiente $dn_{iso}/dT < 0$. Estes resultados são compatíveis com os resultados de lente térmica, apresentados nas figuras 3.3 a 3.6, para a transição $N_c \leftrightarrow I$, e já foram comentados e interpretados para as amostras AM1 e AM2 nas seções anteriores. A diferença é que neste caso temos valores numéricos determinados através de medidas com o refratômetro de Abbe. No caso da LT tínhamos os valores experimentais de $\theta_{\parallel,\perp}$ que são proporcionais aos coeficientes $dn_{\parallel,\perp}/dT$. Podemos também observar na figura 3.25 que o coeficiente $dn_{\parallel}/dT$ varia muito mais que $dn_{\perp}/dT$ na transição $N_c \leftrightarrow I$. Este comportamento também é confirmado nos resultados de LT.

A figura 3.26 mostra a razão $(dn_{\parallel}/dT)/(dn_{\perp}/dT)$ e a figura 3.27 a diferença $\frac{d}{dT}(n_{\parallel} - n_{\perp})$ para a fase nemática da amostra AM3 (calculadas a partir da figura 3.25). Podemos observar na figura 3.26 a razão $(dn_{\parallel}/dT)/(dn_{\perp}/dT) \approx 1$ dentro do domínio nemático abaixo de 40°C . No entanto, ela decresce rapidamente e se torna negativa nas proximidades da transição $N_c \leftrightarrow I$. Esta mudança de sinal na razão $(dn_{\parallel}/dT)/(dn_{\perp}/dT)$ é consequência da inversão de sinal do coeficiente $dn_{\parallel}/dT$ na transição $N_c \leftrightarrow I$.

A figura 3.27 mostra que a diferença $\frac{d}{dT}(n_{\parallel} - n_{\perp})$ varia de zero até $\sim 1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$ desde 25°C até 40°C e depois sofre sua maior variação de $\sim 1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$ para $\sim 6 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$ no pequeno intervalo de temperatura de 40°C até a temperatura da transição $N_c \leftrightarrow I$.

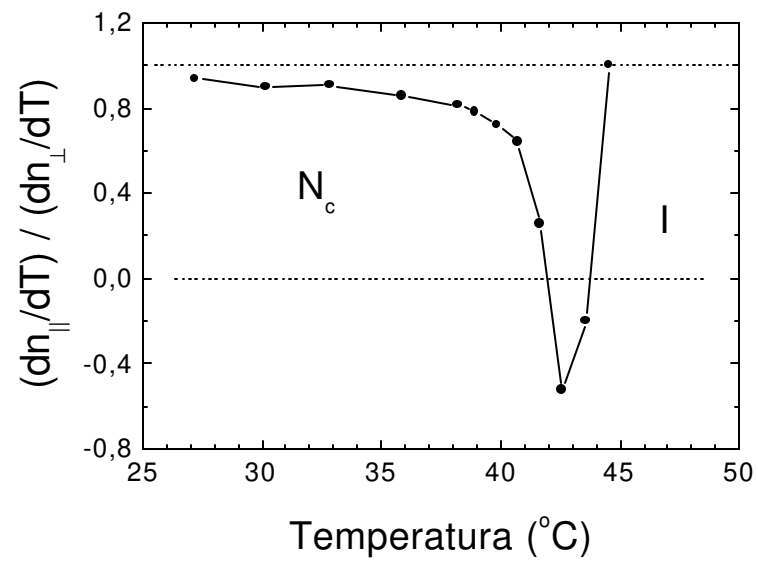


Figura 3.26: Razão das derivadas numéricas dos índices de refração ordinário e extraordinário para a amostra AM3.

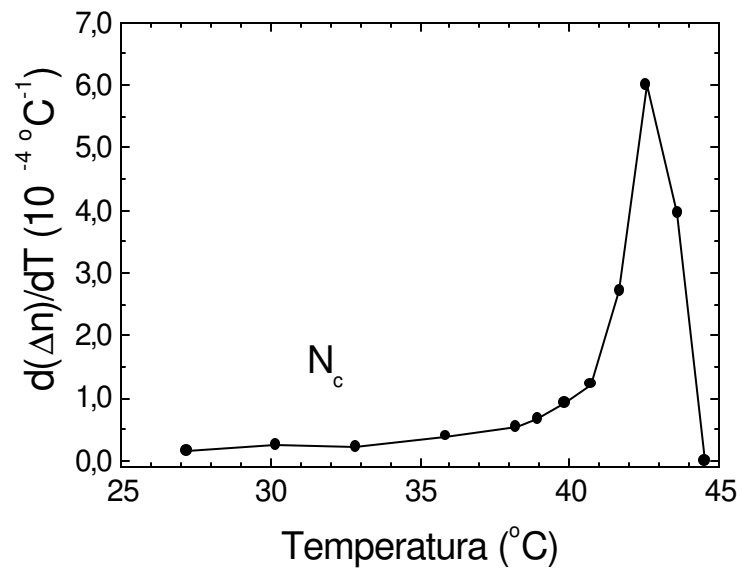


Figura 3.27: Derivada numérica da birrefringência da amostra AM3.

A grande variação de $d(\Delta n)/dT$ em um pequeno intervalo de temperatura, quando comparada com a extensão da fase nemática é função da variação dos coeficientes de polarizabilidade eletrônica conforme a relação da Eq. 3.11.

O objetivo principal desta seção é o cálculo do coeficiente de polarizabilidade eletrônica. Contudo, para isto necessitamos conhecer o coeficiente de expansão térmica, os índices de refração extraordinário e ordinário e os coeficientes $(dn/dT)_{\parallel, \perp}$. Estes parâmetros são mostrados nas figuras 3.19, 3.23 e 3.25 e possibilitam calcular o coeficiente de polarizabilidade eletrônica através da Eq. 3.12.

A figura 3.28 mostra os coeficientes $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$ calculados aplicando a Eq. 3.12 aos dados das figuras 3.19, 3.23 e 3.25 (interpolados/extrapolados quando necessário para a correção do eixo de temperatura no gráfico do β). Podemos observar que os coeficientes $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$ têm o mesmo comportamento dos coeficientes dn_i/dT , mostrados em função da temperatura na figura 3.25. Na fase nemática em temperatura ambiente o coeficiente $\phi_{\parallel}$ é maior que $\phi_{\perp}$, mas com uma diferença muito pequena, $(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) \ll \beta$, de modo que podemos considerá-los aproximadamente iguais abaixo de $30^{\circ}C$. Por outro lado, eles variam drasticamente, um em relação ao outro, na transição $N_c \leftrightarrow I$. O gráfico da figura 3.28 mostra que na região acima de $40^{\circ}C$ temos a relação $|\phi_{\parallel}| \gg |\phi_{\perp}|$. Além $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$ passam a ter sinais contrários na transição.

O decréscimo de $\phi_{\perp}$ começa em torno $35^{\circ}C$ se tornando cada vez menor que o coeficiente $\phi_{\parallel}$ que aumenta com a temperatura, até atingir a transição $N_c \leftrightarrow I$. Este por sua vez sai de aproximadamente $1,5 \times 10^{-4}^{\circ}C^{-1}$ na fase nemática e sobe para $\sim 15 \times 10^{-4}^{\circ}C^{-1}$ na temperatura de transição $N_c \leftrightarrow I$. Podemos observar na figura 3.19 o coeficiente de expansão $\beta \approx 7,5 \times 10^{-4}^{\circ}C^{-1}$. Sendo assim, encontramos que $\phi_{\parallel} > \beta$ e $|\phi_{\perp}| < \beta$ na transição $N_c \leftrightarrow I$.

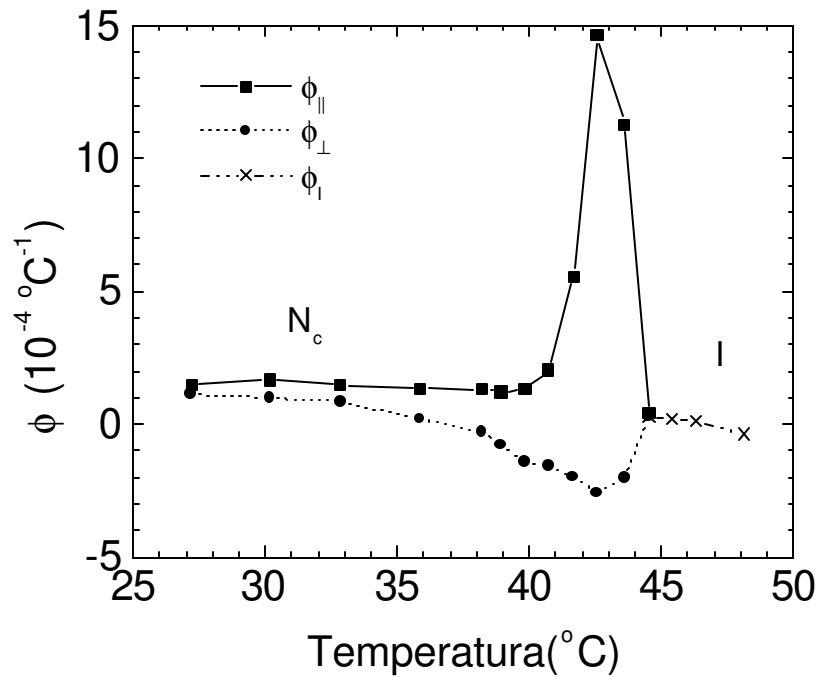


Figura 3.28: Coeficiente de polarizabilidade eletrônica paralela e perpendicular para a amostra AM3, calculada a partir da Eq. 3.12.

Podemos confirmar também na figura 3.28 a relação $|\phi_{\parallel}| > |\phi_{\perp}|$ desenvolvida na seção 3.3. Com isto vemos que processo de variação de polarizabilidade eletrônica contribui mais que o processo de variação de volume para a mudança do índice de refração $n_{\parallel}$ na transição $N_c \leftrightarrow I$. Este comportamento também foi registrado nas amostras AM1 e AM2, conforme interpretação dos resultados de LT para a transição $N_c \leftrightarrow I$, mostrados nas figuras 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 da seção 3.2. Esta relação adquire importância uma vez que não temos um paralelo de outras técnicas para esta transição.

3.7 - Polarizabilidade eletrônica em CLT na fase nemática

A figura 3.29 mostra o comportamento dos índices de refração $n_{||}$ e $n_{\perp}$ em função da temperatura para a amostra AM4 (extraído da Ref. [3.15]). Observa-se que os índices de refração extraordinário e ordinário da fase nemática apresentam comportamento diferente, um em relação ao outro, variando em sentido contrário com o aumento de temperatura. O índice de refração extraordinário diminui e o ordinário aumenta com a temperatura. Na transição $N \leftrightarrow I$ os dois índices de refração desaparecem e ficamos somente com o índice de refração para a fase isotrópica que diminui com a temperatura.

Os índices de refração $n_{||}$ e $n_{\perp}$ da amostra AM4 (CLT) são maiores que os índices de refração $n_{||}$ e $n_{\perp}$ do CLL (AM3), assim como a birrefringência, que é 100 vezes maior quando comparada com a amostra AM3 (CLL), além de ser positiva ($\Delta n > 0$). Podemos observar na figura 3.30 que os coeficientes $(dn/dT)_{||,\perp}$ da amostra AM4 variam em sentidos contrários. O coeficiente $dn_{||}/dT$ é sempre negativo e o coeficiente $dn_{\perp}/dT$ é sempre positivo, em toda a extensão da fase nemática, inclusive nas proximidades da transição $N \leftrightarrow I$. Amostras termotrópicas como a série PAA e nCB também apresentam este comportamento [3.2, 3.16, 3.17]. Logo podemos dizer que nos CLT nemáticos não há a inversão de sinal no coeficiente encontrada nos CLL, nas proximidades da transição $N_c \leftrightarrow I$.

A inversão de $dn_{||}/dT$ em amostras liotrópicas na transição $N_c \leftrightarrow I$ está mostrada nas figuras 3.3, 3.5 através da técnica de lente térmica, e na figura 3.25 através da derivada numérica da figura 3.23.

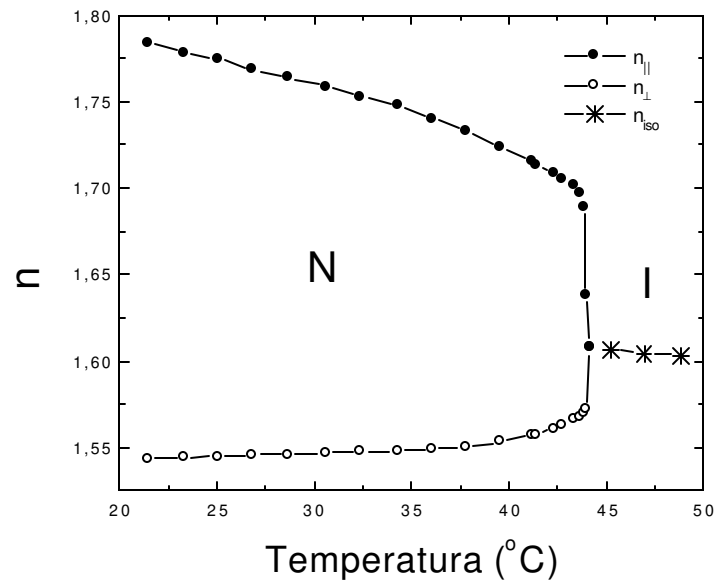


Figura 3.29: Índices de refração ordinário ($n_{\perp}$) e extraordinário ($n_{\parallel}$) para a amostra termotrópica AM4 (dados extraídos da Ref. 15 e 16).

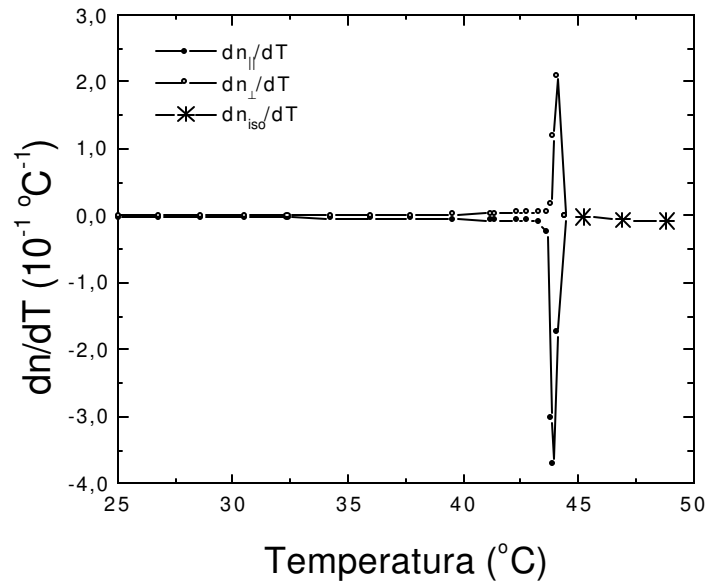


Figura 3.30: Derivadas numéricas dos índices de refração ordinário e extraordinário para a amostra termotrópica AM4.

Podemos observar que os coeficientes $(dn/dT)_{\parallel,\perp}$ estão em torno de $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ em temperatura ambiente e de $10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na transição $N \leftrightarrow I$. Vemos na figura 3.30 que o coeficiente $dn_{\parallel}/dT$ varia mais que o coeficiente $dn_{\perp}/dT$ na transição $N \leftrightarrow I$. A forte variação do índice de refração extraordinário (paralelo) está ligada à maior variação da polarizabilidade eletrônica, que ocorre ao longo da direção paralela em função da temperatura.

A figura 3.31 mostra os coeficientes de polarizabilidade eletrônica $\phi_{\parallel}$ e $\phi_{\perp}$ para a amostra AM4 determinados a partir dos dados das figuras 3.21, 3.29 e 3.30 com o uso da Eq. 3.12. Podemos observar na figura 3.31 que a amostra AM4 (CLT nemático) apresenta coeficientes de polarizabilidade eletrônica duas ordem de grandeza maior que a amostra AM3 (CLL nemático). No meio da fase nemática temos os valores de $\phi_{\parallel}, \phi_{\perp} \approx 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (sendo o paralelo negativo e o perpendicular positivo), porém na transição $N \leftrightarrow I$ eles variam para $\phi_{\parallel} = -7 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\phi_{\perp} = 3 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

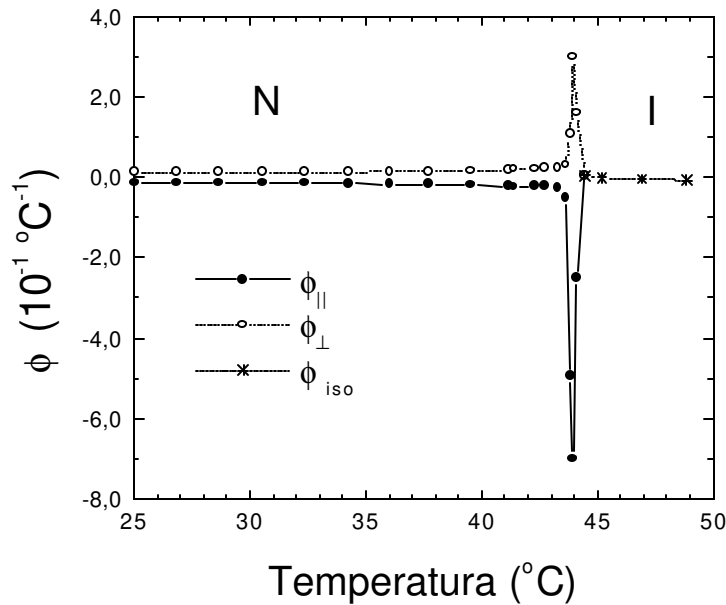


Figura 3.31: Coeficiente de polarizabilidade eletrônica paralela (perpendicular) para a amostra AM4 determinado numericamente.

Conseqüentemente podemos estabelecer a relação de variação da polarizabilidade eletrônica $|\phi_{\parallel}| > |\phi_{\perp}|$ principalmente na proximidade da transição de fase nemático-isotrópico. Esta relação já foi deduzida na interpretação das figuras 3.3 e 3.5 através da razão (θ/P) obtida pela técnica de lente térmica e também já foi observada na figura 3.28 que mostra o coeficiente de polarizabilidade eletrônica em amostra isotrópica. Concluímos então a partir da interpretação de nossos resultados (os de LT e os tratados de forma numérica) que o índice de refração, tanto em CLT quanto em CLL, varia mais na direção paralela que na perpendicular como consequência da relação $|\phi_{\parallel}| > |\phi_{\perp}|$. Na região de transição $N \leftrightarrow I$ temos a razão $(\phi_{\parallel}/\phi_{\perp}) = -2,3$, concordando com o valor estimado na Eq. 3.14 deduzida na seção 3.3. Logo, temos também a contribuição orientacional dominando nesta região de transição.

3.8 - Efeito memória na transição N_c -I induzido pela lente térmica

A figura 3.32 mostra uma seqüência de fotos do perfil do feixe laser de prova ilustrando um efeito observado na amostra AM2 nas proximidades da transição $N_c \leftrightarrow I$. Denominado este efeito pré-transição de efeito memória. As fotos foram tiradas quando a temperatura da amostra estava estabilizada (0,05 °C) e com pulso do laser de excitação em regime de alta potência (80mW) quando comparada com a situação de medida de lente térmica (8mW). Podemos observar na figura 3.32(a) o perfil do feixe laser de prova, projetado na parede (após passar pela amostra), antes da incidência do feixe laser de excitação. Já a figura 3.32(b) mostra uma LT formada na amostra após a incidência do laser de excitação.

Observamos durante o experimento que o efeito de LT não desaparece depois de interrompido (ou apagado) o laser de excitação. Ou seja, a mudança provocada pela lente térmica permanece na amostra mesmo depois de se interromper o feixe laser de excitação (deixando a LT gravada). Tiramos a fotografia da figura 3.32 cerca de 10 minutos depois do laser de excitação ter sido desligado. Estudamos a região do efeito (LT gravada) sob o ponto de vista do coeficiente dn/dT mantendo a temperatura constante e executando um segundo disparo do laser de excitação, exatamente sobre o local do primeiro disparo (indutor do efeito). Observamos no segundo disparo uma desfocalização no feixe do laser de prova indicando que a região onde houve memorização, antes uma região com $dn_{||}/dT$ positivo, apresenta uma lente térmica divergente ou com coeficiente $dn/dT < 0$.

Fizemos também a seguinte análise após provocar o efeito memória: posicionamos um polarizador perpendicular ao feixe laser de prova na saída da amostra, e verificamos que a região clara (no centro do feixe) tendia para extinção (escurecia). Considerando que a fase isotrópica não exerce atividade ótica na polarização do laser (de prova polarizado) concluímos que a região gravada na amostra (LT memorizada) apresenta o mesmo comportamento da fase isotrópica (com respeito à polarização incidente).

A literatura reporta um efeito memória observado em CLT nemático, caracterizado pelos autores Khan, Khoo e Normandun [3.18, 3.19]. Foi devido à similaridade com o efeito pré-transição observado por estes autores que denominamos o efeito de lente térmica, mostrado na figura 3.32, de efeito memória. Verificamos que a LT memorizada na amostra permaneceu escrita durante 10hs. Acreditamos que o efeito memória pode durar mais tempo desde que se mantenha a temperatura estabilizada. Quando começamos nossas medidas não tínhamos o objetivo de estudar este efeito e o encontramos por acaso, uma vez que estávamos tendo problemas para realizar as medidas de LT na transição de fase $N_c \leftrightarrow I$. Neste ponto das medidas tivemos problemas, pois era necessário evitar o efeito memória. Somente realizamos as

medidas depois de verificar as condições nas quais o efeito memória aparecia (ou desaparecia).

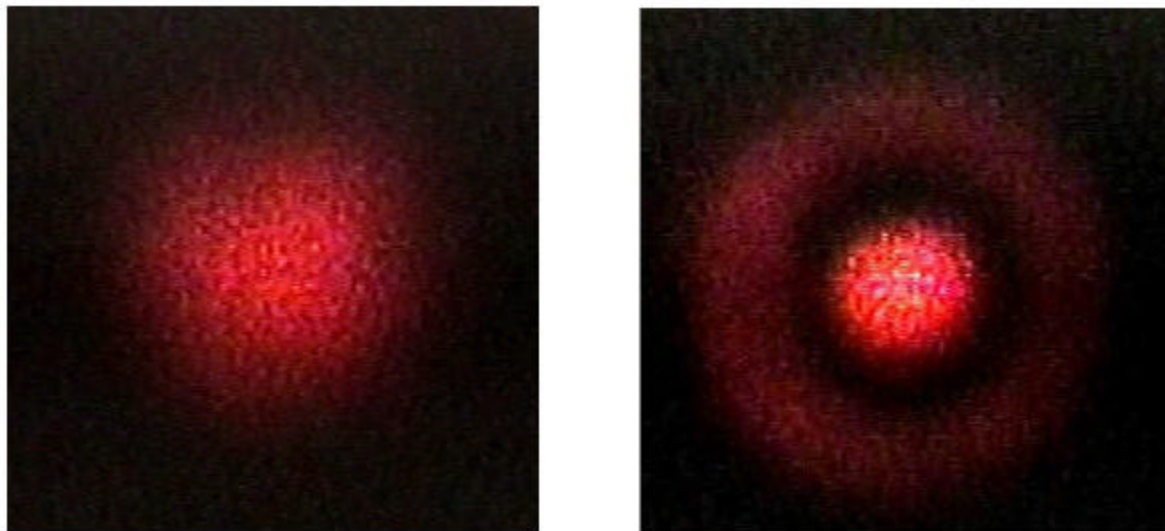


Figura 3.32: fotografias do perfil de lente térmica gravada na amostra; (A) antes da incidência do laser de excitação; (B) minutos depois da incidência e interrupção do laser de excitação.

Notamos que a potência e o tempo do pulso do laser de excitação eram fatores determinantes. Feito isto, resolvemos trabalhar em regimes de baixa potência (cerca de 80mW para a amostra AM1 e 8mW para a amostra dopada AM2). Os tempos dos pulsos ou disparo do obturador do laser de excitação foram sempre abaixo de 100 ms (cerca de 50 ms longe das transições e 100 ms na transição). Somente após todos estes cuidados é que as medidas de LT foram possíveis.

Um efeito memória bem mais fraco também foi observado na amostra pura (AM1), mas aparentemente num intervalo bem mais estreito perto da transição. Além disso, observamos que a potência do laser de excitação, necessária para que o efeito aparecesse, ficou em torno de 700mW.

3.9 - Referências

- 3.1 Y. G. Fuh, R. F. Code, Can. J. Phys, **63**, 282(1985).
- 3.2 I. C. Khoo, S. T. Wu, **Opitics and nonlinear optics of liquid crystals**, Word Scientific Singapore (1983).
- 3.3 S. Chandrasekhar, **Liquid Crystals**, Bambridge Univ. Press, Cambridge (1980).
- 3.4 Y. Galerne, A. M. F. Neto, L.Liebét, Phys. Ver. A, **31**, 4048(1985).
- 3.5 A. C. Bento, A. J. Palangana, L. R. Evangelista, M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, 3.6 E. C. Silva, A. M. Mansanares, Appl. Phys. Lett. **68**, 3371 (1996).
- 3.6 G.W.C. Kaye and T. H. Laby, **Tables of physical and chemical constants and some mathematical functions**, 14 edition, New York (1973).
- 3.7 Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and M. C. Nicolasu, Thermal Diffusivity (IFI/Plenum, New York, 1973).
- 3.8 Y. Galerne, J. P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. **51**, 2109(1983).
- 3.9 Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert, M. C. Holmes, J. Phys. Chem., **87**, 3991(1983).
- 3.10 Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert, M. C. Holmes, J. Phys (Paris) **46**, 589(1985).
- 3.11 Y.Galerne and J.P.Marcerou, J Physique, **46**, 589 (1985).
- 3.12 A. A. Barbosa, **Tese de doutorado**, Dep. Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 1995.
- 3.13 Stephen E. Bialkwowski, **Optothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis**, John Wilwt & Sons, New York (1996).
- 3.14 A. V. A. Pinto, A. A. Barbosa, Mol. Cryst. Liq. Sci. Technol., Sect. A **309**, 45(1998).
- 3.15 Ivan Haller, H. A. Huggins, M. J. Freiser, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **16**, 53 (1972).
- 3.16 V. Volterra, E. Weiner-Avnear, Opt. Comm., **12(2)**, 194(1974).

- 3.17 M. Schadt, J. Chem. Phys., **56(4)**, 1494(1972).
- 3.18 F. J. Khan, Appl. Phys. Lett. **22**, 111(1973).
- 3.19 I. C. Khoo, R. Normandin, J. Appl. Phys. **55**, 1416 (1984).

CAPÍTULO 4

Conclusões

Estudamos nesse trabalho algumas das propriedades óticas e térmicas de CLL através da técnica de LT. Determinamos a difusividade térmica, o índice de refração e sua taxa de variação com a temperatura dn/dT , a densidade, o coeficiente de expansão volumétrica e o calor específico em amostras liotrópicas. Desenvolvemos um modelo para o coeficiente dn/dT em CLL e CLT e o usamos para interpretar o comportamento dos índices de refração ordinário e extraordinário e para determinar o coeficiente de polarizabilidade eletrônica em CLL e CLT.

Caracterizamos as transições isotrópico reentrante – nemático – isotrópico ($I_{re} \leftrightarrow N_c \leftrightarrow I$), no sistema KL/DeOH/H₂O como transições de primeira ordem, através da técnica de lente térmica. Este comportamento foi confirmado com medidas complementares de densidade nas transições ($I_{re} \leftrightarrow N_c \leftrightarrow I$).

Determinamos que os índices de refração $n_e(n_{\parallel})$ e $n_o(n_{\perp})$ diminuem com a temperatura nos CLL, seguindo um padrão diferente daquele que ocorre em CLT. Encontramos os coeficientes termo-óticos $dn_{\parallel}/dT < 0$ e $dn_{\perp}/dT < 0$ na fase nemática cilíndrica (CLL) e $dn_{\parallel}/dT < 0$ e $dn_{\perp}/dT > 0$ para a fase nemática (CLT). Verificamos que o coeficiente $dn_{\parallel}/dT$ muda de sinal nas proximidades da transição $N_c \leftrightarrow I$ dos CLL, de negativo para positivo, e depois volta a ser negativo na fase isotrópica. Este mesmo comportamento foi verificado para o coeficiente $dn_{\perp}/dT$ na transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$.

Nossas análises mostram que o índice de refração nas fases ($I_{re} \leftrightarrow N_c \leftrightarrow I$), diminui com o aumento de temperatura desde o isotrópico reentrante até a transição $I_{re} \leftrightarrow N_c$. Logo depois, no sentido crescente de temperatura, surgem dois índices $n_e(n_{\parallel})$ e $n_o(n_{\perp})$, onde n_o aumenta ligeiramente até um máximo enquanto o n_e diminui rapidamente (nesta mesma região de temperatura). Logo em seguida o índice n_o pára de crescer e segue diminuindo com o aumento da temperatura (o mesmo se observa em n_e). Próximo à transição $N_c \leftrightarrow I$ o índice n_e aumenta significativamente, enquanto n_o diminui drasticamente. Após a transição $N_c \leftrightarrow I$, surge o índice n_{iso} que segue diminuindo com o aumento de temperatura.

Determinamos quantitativamente os coeficientes de polarizabilidade em CLT e CLL. Encontramos que os CLT apresentam um coeficiente de polarizabilidade eletrônica 100 vezes maior que os CLL na transição nemático-isotrópica.

Os resultados de difusividade térmica mostram que a difusividade térmica paralela é sempre maior que a perpendicular. Observamos o decréscimo da difusividade térmica nas transições, fruto do crescimento de C_p na transição. A anisotropia de forma L/a ($L \rightarrow$ comprimento e $a \rightarrow$ largura da micela) para a micela cilíndrica na fase nemática foi estimada em torno de 1,3 - 1,7.

Observamos um efeito pré-transição, o qual denominamos efeito memória. Este efeito ocorre nas proximidades da transição $N_c \leftrightarrow I$ em regimes de alta potência do laser de excitação.

Por fim, concluímos que a técnica de lente térmica pode ser usada com sucesso para estudar a difusividade térmica e o coeficiente termo-ótico em amostras de CLL. Ela é sensível à anisotropia do sistema, assim como às transições de fases $I_{re} \leftrightarrow N_c - I$. O gradiente de temperatura que ela gera na amostra durante a medida de LT é muito pequeno (da ordem de mK). Então a resolução em temperatura dos pontos experimentais para as medidas de LT depende somente das limitações de estabilização térmica. Neste contexto, a técnica de LT mostra ser vantajosa por ser

uma técnica ótica, sensível, de não contato, e com capacidade de determinar de uma só vez duas importantes propriedades do sistema (uma ótica e outra térmica). Quando usada em conjunto com outras técnicas, por exemplo, as técnicas de calorimetria, densitometria e refratometria, ela se soma de modo que importantes análises podem ser feitas no estudo de CLL.

4.1 – Perspectivas de trabalhos futuros

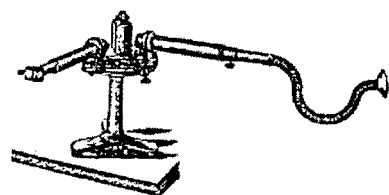
A perspectiva de trabalhos futuros nesta área é desenvolver um modelo para determinar a difusividade térmica paralela e perpendicular durante uma única medida na configuração planar. Outra vertente de estudo pode ser um melhor entendimento e caracterização do efeito memória, inclusive discutindo as aplicações possíveis para dispositivos de gravação em CLL. Por fim, temos a possibilidade de aplicação da LT em outras fases liotrópicas (biaxial, lamelar, hexagonal, esmético, etc.), ou outros tipos de transições de fases diferentes da transições $I_{re} \leftrightarrow N_C \leftrightarrow I$.

Sendo assim, acreditamos ser bastante amplo o conjunto de aplicações da LT nos sistemas CLL que carecem, no momento, de uma ferramenta sensível e sem contato para estudar propriedades térmicas como a difusividade térmica. Neste contexto a técnica de LT soma-se como uma importante técnica sensível para estudar estes sistemas que são praticamente transparentes no visível.

APÊNDICE A

Participações em congressos internacionais

PHOTOACOUSTIC AND PHOTOTHERMAL PHENOMENA



Tenth International Conference

Rome, Italy August 1998



EDITORS

F. Scudieri

Università di Roma "Tor Vergata", Italy

M. Bertolotti

Università di Roma "La Sapienza", Italy

AIP

American Institute of Physics

**AIP CONFERENCE
PROCEEDINGS 463**

Woodbury, New York

THERMAL DIFFUSIVITY MEASUREMENTS IN LYOTROPIC FERRONEMATICS: MODE MISMATCHED THERMAL LENS

J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, A. J. Palangana ^(a), M. L. Baesso ^(a)

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Cx. P. 6165,
13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil*

*^(a)Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790,
87020-900 Maringá, Paraná, Brazil*

The mode mismatched thermal lens technique was used in the determination of thermal diffusivity of oriented lyotropic liquid crystal doped with ferrofluid. It was found that the behavior of then parallel thermal diffusivity as a function of ferrofluid content cannot be explained in terms of the order parameter alone. Additional contribution coming from the ferrofluid itself seems to be necessary for the interpretation of the experimental data.

INTRODUCTION

There has been a growing interest in using photothermal techniques to measure optical and thermal properties of highly transparent materials. These methods are advantageous when compared with conventional thermometry because they allow the experiments to be performed without the difficulties of obtaining the steady state conditions. Thermal lens spectrometry is a transient technique that has been increasingly used to investigate the thermal transport properties of transparent materials. Thermal lens techniques are also non-contact, thus removing the requirement for perfect thermal contact between the measuring device and the sample. The thermal lens effect is created when the excitation laser beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat, changing the optical path length, and producing a lens-like optical region in the sample. The propagation of a probe beam laser through the thermal lens will result in either a spread or a focusing of the beam center, depending on the sample properties. The sample optical absorption coefficient (A_e) and its thermal conductivity (k) mainly control the thermal lens signal intensity.

Earlier experiments using thermal lens spectrometry in liquid crystals used the so-called single beam configuration. Recently, the use of the mode mismatched thermal lens configuration (1,2) in the investigation of lyotropic liquid crystals was demonstrated (3). The higher sensitivity of the technique allowed the determination of the thermal parameters of the sample without any addition of dyes destined to enhance optical absorption.

EXPERIMENTAL

The higher sensitivity for the mode-mismatched configuration is achieved when the sample is positioned at the waist of the excitation beam, where the power density is maximum, and at the confocal position of the probe beam. The experimental set up used an Argon ion laser as the excitation beam ($\lambda_e = 514.5 \text{ nm}$ and $P_e = 10\text{-}100 \text{ mW}$ at the sample) and a He-Ne laser as the probe beam ($\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$ and $P_p = 1 \text{ mW}$ at the sample). A shutter controlled the exposure of the sample to the excitation beam. The output of a fast probe photodiode was coupled to a digital recorder, which was triggered by a second photodiode. Data were transferred from the recorder

to the computer and stored in sequential files for further analysis. Each scan resulted in 1000 measured points. Moreover, the excitation beam spot size at the sample was $\omega_e = 69 \mu\text{m}$ and the probe beam spot size $\omega_p = 154 \mu\text{m}$.

Lyotropic nematic liquid crystals are mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under adequate temperature and concentration conditions. The basic units of these systems are anisotropic micelles. The mixtures investigated in this work were: Sample 1) potassium laurate (29.4 wt%), decanol (6.6 wt%), water (64 wt%); Sample 2) Sample 1 doped with 0.08 wt% of ferrofluid (Fe_3O_4 dispersed in water); Sample 3) Sample 1 doped with 0.34 wt% of ferrofluid. Ferrofluid is usually added to enhance alignment of the micelles in the presence of magnetic field. The phase sequences of the samples were determined by optical microscopic and conoscopic observations, which showed that: Sample 1 is isotropic up to 15°C , calamitic nematic from 15 to 50°C and isotropic above 50°C ; Samples 2 and 3 showed similar behavior with slight differences in the transition temperatures. The samples were encapsulated in quartz cells with thickness of $L = 1.0 \text{ mm}$. The axes of the directors in the nematic phases were aligned for some hours in a magnetic field (0.8 T) for orientations both parallel and perpendicular to the sidewalls. The measurements were performed at room temperature.

The thermal diffusivity (parallel and perpendicular to the director of the phase) was determined from the thermal lens measurements performed on the aligned samples. The experimentally observed time profile of the developing thermal lens, $I(t)$, was fitted to Eq. 1, and the thermal diffusivity, α , was obtained from the adjustable parameter t_c :

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (1)$$

$I(0)$ is the signal intensity at $t = 0$ (when the excitation beam is switched on), and

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2, \quad V = \frac{Z_1}{Z_C} \quad (2)$$

Z_1 is the position of the sample far from the probe beam waist and Z_C its confocal distance ($Z_C = \pi \omega_p^2 / \lambda_p$). The parameters m and V depend on the experimental arrangement, and in this case were $m = 5.0$ and $V = 1.3$. Besides $I(0)$, θ and t_c are left as free parameters. They are related to the experimental and sample parameters through:

$$\theta = - \frac{A_e P_e L}{\lambda_p k} \frac{dn}{dT}, \quad t_c = \frac{\omega_e^2}{4\alpha} \quad (3)$$

where (dn/dT) is the temperature coefficient of the sample refractive index at λ_p .

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the experimental data and the adjusted curve for Sample 3 with the micelles aligned perpendicular to the sidewalls. As it can be seen, the signal intensity decreases with time, resulting in a positive value for θ . This implies $(dn/dT) < 0$, which is characteristic of liquids. The best fit values for this case are: $I(0) = 3.40$ V, $\theta = 0.28$, $t_c = 8.52 \text{ ms}$. The experiment was repeated

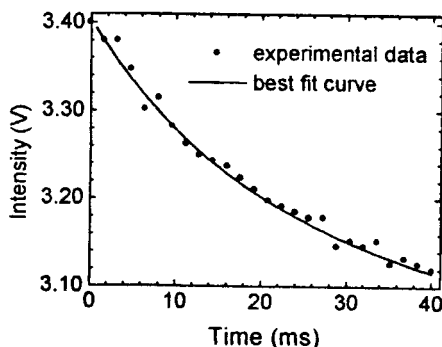


FIGURE 1. Experimental data and the adjusted curve for Sample 3 oriented perpendicular to the sidewalls.

at least five times for each sample and orientation. Table 1 shows the average values of the determined thermal diffusivity for each case.

As it can be seen from Table 1, the thermal diffusivity decreases with the addition of ferrofluid for both orientations. The same trend was found in measurements in lyotropic liquid crystal doped with ferrofluid using mirage effect (4). Figure 2 shows the thermal diffusivity behavior as a function of ferrofluid concentration using data from Table 1.

TABLE 1. Thermal diffusivities of Samples 1, 2 and 3 for both orientations and the ratio $\alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp}$.

Sample	$\alpha_{\parallel}$ ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	$\alpha_{\perp}$ ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	$\alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp}$
1	1.69 ± 0.05	1.40 ± 0.03	1.21
2	1.40 ± 0.09	1.35 ± 0.13	1.04
3	1.25 ± 0.09	1.44 ± 0.14	0.85

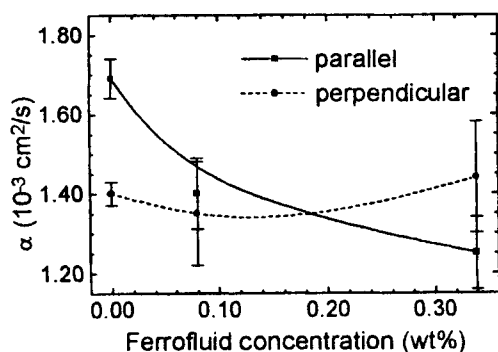


FIGURE 2. Parallel and perpendicular thermal diffusivities as a function of ferrofluid concentration. Lines are intended to be a guide to the eye.

As mentioned above, the role of ferrofluid in the liquid crystal is to enhance alignment of the micelles in the presence of magnetic field. This means that the order parameter increases with ferrofluid content. In Ref. 3 it was shown that the thermal anisotropy, defined as the ratio of the parallel to the perpendicular thermal diffusivities, could be explained in terms of the geometry of the micelles. This model was deduced by considering that the phonon mean free path is limited by the micelles

dimensions. In this case, the interfaces between micelles and the solvent play the dominant role in thermal conductivity or resistivity. By using this simple model in order to explain the thermal behavior of the doped samples one concludes that the thermal anisotropy should increase with the order parameter. The experimental data, however, are not conclusive concerning this point because of the error bars.

If we turn our attention to the thermal diffusivity itself, instead of the thermal anisotropy, we found that the model above does not explain its behavior as a function of the ferrofluid content. When the order parameter increases, the parallel thermal diffusivity would be expected to follow the same trend (5). However, both mirage and thermal lens measurements unambiguously show its decrease. It seems, therefore, that one must consider the influence of the ferrofluid in the liquid crystal thermal diffusivities not only through a micelle orientation mechanism, but also by taking into account the possible contribution of the ferrofluid particles to the thermal resistance. Nonetheless, additional experimental data for this liquid crystal are needed in order to discriminate among the possible distinct contributions to the heat conduction.

ACKNOWLEDGEMENTS

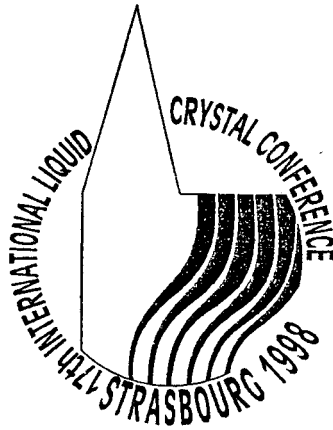
Authors acknowledge the Brazilian agencies FAPESP, CNPq and FINEP for financial support.

REFERENCES

1. Shen, J., and Snook, R. D., *J. Appl. Phys.* **73**, 5286-5288 (1993).
2. Baesso, M. L., Shen, J., and Snook, R. D., *J. Appl. Phys.* **75**, 3732-3737 (1994).
3. Bento, A. C., Palangana, A. J., Evangelista, L. R., Baesso, M. L., Pereira, J. R. D., da Silva, E. C., and Mansanares, A. M., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3371-3373 (1996).
4. Shibli, S. M., Dantas, A. L. L., and Walton, D., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 674-676 (1998).
5. Mercuri, F., Zammit, U., and Marinelli, M., *Phys. Rev. E* **57**, 596-602 (1998).

***PROGRAM
and
ABSTRACT BOOK***

**17th International
Liquid Crystal Conference**



July 19 – 24, 1998

Organizing Committee Address :
ILCC98
IPCMS - GMO
23, rue du Loess
F – 67037 Strasbourg Cedex

**Centre National de la Recherche Scientifique
Université Louis-Pasteur de Strasbourg**

Strasbourg, France

P1- 136.**ALIGNMENT AND ELECTRO OPTIC PROPERTIES OF TWISTED SMECTIC STRUCTURE****Jinoh Kwag***, Seong-Woo Suh, J.S. Patel,

Department of Physics, Electrical Engineering and Intercollege Materials Research Laboratory

The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802-6309, USA

*Samsung Display Devices, 575 Shin-Dong, Paldal-Gu, Suwon, Korea

A twisted smectic structure produces fast switching and gray scale capability [1,2]. A properly constructed twisted structure is required for using a large tilt smectic C* materials in this promising structure. We show that thermal and electrical treatment processes near transition temperature are needed to in obtaining the proper twist domain. We have investigated the effect of the alignment layers in this structure using polyimide(Du Pont PI2555) and poly (1,4-butylene terephthalate, PBT). We find that the electro-optic behaviour is strickingly diffent for these two materials, and possibly related to the diffences in the anchoring strengths. We also show that the twisted smectic sample with polyimide gives excellent viewing angle characteristics and it is promising candidate for use in active matrix addressing devices.

[1] J. S. Patel, Appl. Phys. Lett. **60**, 280 1992.[2] S.-W. Suh, Y. Kim, S.-S. Park, and S.-D. Lee, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **179**, 181 (1996).**P1- 137.****STRIPE DOMAINS IN A THIN NEMATIC FILM: REEXAMINATION AND CONFIRMATION OF THE ROLE OF THE DIVERGENCE ELASTICITY.****V. M. Pergamenshchik** and O.V. Lobov.

Institute of Physics, prosp. Nauki 46, Kiev 252022, Ukraine.

Pattern formation in thin nematic films is the most striking manifestation of physical effects associated with the divergence K_{24} term [1]. The simplest patterns - stripe domains - was shown [2] in addition to convey the effect which cannot be explained for $K_{13} = 0$. However, the boundary condition employed in [2] to incorporate a finite K_{13} was shown to predict a nonextremum (unstable) director, and thus the effect remains debatable. We reconsider the effect using the corrected boundary condition and show the main result remains intact: the experimental data cannot be explained without divergence elasticity, and, in particular, for zero K_{13} . It is found that $K_{13} \approx -0.4K_{11}$ which is about twice larger than the value reported in [2].

[1]. O. D. Lavrentovich and V. M. Pergamenshchik, J. Mod. Phys. B **9** (1995) 2389.[2]. O. D. Lavrentovich and V. M. Pergamenshchik, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 979.**P1- 138.****THERMAL DIFFUSIVITY MEASUREMENTS IN LIOTROPIC LIQUID CRYSTAL FERRONEMATICS: MODE MISMATCHED THERMAL LENS**

J. R. D Pereira and A. M. Mansanares, Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP CP 6165 CEP 13083-970 Campinas -SP- BRAZIL and A. J. Palangana and M. L. Baesso, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá AV Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil.

In this work we used the thermal lens spectroscopy in the mismatched mode to determine the thermal diffusivity of Lyotropic Liquid Crystal samples in their nematic calamitic phase. The thermal lens spectroscopy is a transient technique suitable to characterize both optical and thermal properties of very low optical absorption samples. The samples studied were: 1) potassium laurate (29.4 wt%), decanol (6.6 wt%), water (64 wt%); 2) and 3) sample 1 doped with ferrofluid (two different concentrations). The samples were aligned in a magnetic field with the director of the phase both parallel and perpendicular to the cell walls. The thermal diffusivity (parallel and perpendicular to the director of the phase) was determined from the thermal lens measurements performed on the aligned samples. The results obtained for samples 1, 2 and 3 show that the thermal anisotropy is reduced when ferrofluid is added. Furthermore, the thermal diffusivity itself is also reduced with doping, indicating that ferrofluid particles play a significant role in the heat propagation in the sample.



OLC '99

8th International Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals

September 26-October 1, 1999

**Wyndham Palmas del Mar Resort & Villas
Humacao, Puerto Rico**

Jointly Sponsored by:

**Puerto Rico EPSCoR
National Science Foundation
Optical Society of America
Gordon & Breach**

**University of Puerto Rico-Central Administration
University of Puerto Rico-College of Natural Sciences, Río Piedras Campus**



O 3.6

Laser Induced Self-Focusing and Memory Effect Near the Nematic-Isotropic Phase Transition in Lyotropic Liquid Crystal

J.R.D.Pereira^{1,2}, A.J. Palangana¹, A.M.Mansanares², A.C.Bento¹ and M.L.Baesso¹

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brazil

²Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, Campinas, SP, Brazil

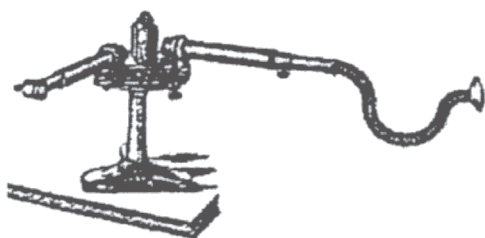
mlbaesso@dfi.uem.br

Although often employed to study thermotropic liquid crystals, laser induced refractive index change has not yet been applied to investigate the temperature dependence of the thermo-optical properties of lyotropic liquid crystals. The structure of these materials is formed by micelles while the thermotropic liquid crystals have the molecules as their unit cell. Inherent in the study of liquid crystalline materials is the need to determine the anisotropy of the thermo-optical properties of the samples near the phase transitions, since the birefringence can be used to investigate the critical phenomena associated with the phase transition. Thermal Lens Spectrometry(TL) is a remote, non contacting and very sensitive method, which allows a better definition of the critical temperature of the measurements, being therefore an appropriate tool to study liquid crystal systems. The aim of this work is to apply TL to determine the refractive index change in lyotropic liquid crystals as a function of the temperature. Under the observation of both inversion of laser beam propagation in the sample from defocusing to self-focusing and the formation of a permanent lens at the region where the nematic - isotropic phase transition occurs, the focus of our discussion will be in this temperature range. The sample was prepared with the following composition: potassium laurate (29.4 wt %), decanol (6.6 wt%) and water(64 wt%). The phase sequences were: isotropic up to 15 °C, calamitic nematic from 15 °C to 50 °C and isotropic again above 50 °C. The axis of the director were aligned in parallel or perpendicular to the cuvette side walls. The TL experiments were performed using the mode mismatched configuration in the range from 25 °C up to 54 °C. The theoretical treatment of the TL effect considers the aberration of the thermal lens and provides an analytical expression for the absolute determination of the thermo-optical properties of the investigated sample. The results showed an inversion in dn/dT from negative to positive near the nematic-isotropic phase transition. This defocusing-self-focusing inversion occurred only for the planar geometry and may be associated to the increase in the electronic polarizability in the long axis of the micelles near the nematic-isotropic phase transition, probably due to a change in the micelles shape. We have performed a second set of experiments. The sample was oriented in the planar geometry at a temperature close to the phase transition. The excitation beam power was increased and a permanent lens was induced, remaining unchanged during the one hour time of observation. This permanent lens was greatly enhanced when the sample was doped with ferrofluid. In conclusion, this work demonstrates the refractive index change inversion from negative to positive and the formation of permanent lens near the nematic-isotropic phase transition in lyotropic liquid crystals. As far as we know this is the first time that the thermo-optical properties and a memory effect are determined near the phase transition in lyotropic liquid crystals. We have observed that the intensity of this memory effect was greatly enhanced when the sample was doped with ferrofluid.

PHOTOACOUSTIC AND PHOTOTHERMAL PHENOMENA

11th International Conference

Kyoto, Japan June 2000



Editor in chief

Tsuguo Sawada

The University of Tokyo, Japan

Editors

Masahide Terazima

Kyoto University, Japan

Hiroharu Yui

The University of Tokyo, Japan

Kenji Katayama

The University of Tokyo, Japan

Inversion in the change of the refractive index near the nematic-isotropic phase transition in lyotropic liquid crystal

J. R. D. Pereira¹, A. J. Palangana^(a), A. M. Mansanares², E. C. da Silva, A. C. Bento^(a) and M. L. Baesso^(a)

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Cx. P. 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

^(a) Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil

This work demonstrates the occurrence of dn/dT inversion from negative to positive near the nematic-isotropic phase transition in lyotropic liquid crystal. It is suggested that this effect is attributed to the sudden increase of the electronic polarizability due to a change in the micelles shape near this phase transition. It is also shown the formation of long lasting lens-like element within the sample when it is irradiated at moderately high laser powers. This permanent lens is erasable by increasing the temperature above the nematic-isotropic transition temperature.

Keywords: thermal lens, refractive index, lyotropic liquid crystal, phase transitions

(Received on June 29, 2000 accepted on October 30, 2000)

INTRODUCTION

Laser induced refractive index change has been widely employed in order to understand the fundamental properties of thermotropic liquid crystals.¹⁻⁷ As a result of the sample-laser beam interaction several nonlinear processes are straightforwardly induced, depending on both the liquid crystals composition and their spatial orientation. Among these, Kerr effect, electrostriction, non-linear electronic polarization and thermal heating processes have been observed. The discrimination among these optically induced non-linear processes has been successfully achieved by changing the beam power and polarization, the experimental configuration and the time scale of the experiments.⁸

Recently, we have reported on the use of Thermal Lens (TL) technique to the evaluation of the thermal diffusivity anisotropy of lyotropic liquid crystals.^{9,10} In this paper, we applied for the first time the TL technique to investigate the temperature dependence of the rate of change of the refractive index in lyotropic liquid crystal. In particular, we focus our attention to the temperature range from 48°C up to 52°C, where this material present a nematic-isotropic phase transition ($N \leftrightarrow I$).

EXPERIMENTAL

Lyotropic nematic liquid crystals are mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under adequate temperature and concentration conditions. The basic units of these systems are anisotropic micelles. The composition of the sample investigated in this work was: potassium laurate (29.4 wt%), decanol (6.6 wt%), water (64 wt%). The phase sequence was determined by optical microscopic and conoscopic observations: isotropic up to 15°C, calamitic nematic from 15 to

50°C and isotropic above 50°C again. The sample was placed in a quartz cuvette with thickness of $L = 0.5$ mm. The axes of the directors in the nematic phases were aligned for 15 hours in a magnetic field (1.5 T) for orientations both parallel and perpendicular to the side walls. After that, the sample was positioned inside a hot stage (MK200) device. For each orientation of the directors the measurements were performed as a function of the temperature in the range from 25°C to 54°C. The resolution of the hot stage is 0.01°C. The measurements were performed only when the temperature of the sample was stabilized to better than 0.1°C.

The thermal lens experiments were performed using the mode mismatched configuration as a function of the temperature. In this arrangement the probe beam spot size is higher than the excitation beam, improving the sensitivity of the technique when compared to the mode matched or single beam configuration.^{11,12} An Argon ion laser was used as the excitation beam (514.5 nm) and a He-Ne laser (632.8 nm) as the probe beam. The exposure of the sample to the excitation beam was controlled by a shutter. The output of the photo-diode was fed into a digital oscilloscope which was triggered by a second photo-diode. The data were transferred through a GPIB interface, and stored in a microcomputer for further analysis. Each scan resulted in 1000 measured points.

The experimentally observed time profile of the developing thermal lens, $I(t)$, is described by Eq. 1 below, which is used for the determination of the thermo-optical properties of the sample^{11,12}:

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t + 1 + 2m + V^2)} \right) \right]^2 \quad (1)$$

¹ On leave from Depto. de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil

² To whom correspondence should be addressed: manolo@ifi.unicamp.br

$I(0)$ is the signal intensity at $t = 0$ (when the excitation beam is switched on), and

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2, \quad V = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (2)$$

Z_1 is the position of the sample far from the probe beam waist and Z_c its confocal distance ($Z_c = \pi \omega_p^2 / \lambda_p$). The parameters m and V depend on the experimental arrangement. Besides $I(0)$, θ and t_c are left as free parameters. They are related to the experimental and sample parameters through:

$$\theta = - \frac{A_e P_e L}{\lambda_p k} \frac{dn}{dT}, \quad t_c = \frac{\omega_e^2}{4\alpha} \quad (3)$$

where dn/dT is the temperature coefficient of the sample refractive index at the probe beam wavelength, λ_p . Here one must observe that, depending on the sign of dn/dT , the propagation of the probe beam through the TL results in either a defocusing ($dn/dT < 0$) or a focusing ($dn/dT > 0$) of the beam center. The other quantities in the equations above are: excitation (ω_e) and probe (ω_p) beam radii at the sample; excitation beam power (P_e) and absorption coefficient (A_e); sample thermal conductivity (k) and diffusivity (α).

It should be noted that the above theoretical model was developed for an isotropic medium, while in the present experiments, especially in the case of the planar geometry, the parameter θ has an effective value, defined as $\theta_{//e}$. For the homeotropic alignment there is a radial symmetry in the thermal lens profile, which means that the values of the measured parameters are related to the perpendicular orientation of the director. Here we call θ as $\theta_{\perp}$.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the typical time resolved thermal lens signal for the director aligned parallel to the side walls for two different temperatures. It can be observed an inversion in the build up of the thermal lens at 48.8°C, (compare Fig. 1a at 34.5°C with Fig. 1b at 48.8°C - in the isotropic phase, above 50°C, the former behavior is restored). The corresponding values of $\theta_{//e}$ and $\theta_{\perp}$ (normalized to the laser power), obtained from the phase-shift signal data fitting to Eq. 1 are plotted in Figs. 2a and 2b, respectively, as a function of temperature. The data points in the isotropic phase in fig. 2a and Fig 2b are represented by crosses. They were obtained through an average of the data from all measurements performed in this region. For the planar geometry the value of $\theta_{//e}$ decreases from about 2 at 34°C to 0.04 at 48.3°C and becomes negative between 48.5°C and 49.3°C, returning to a positive value above 49.3°C. It follows from Eq. 3 that this inversion of the $\theta_{//e}$ sign is a consequence of a change in dn/dT from negative to positive. We note that this defocusing-self-focusing inversion was only observed for the planar geometry near the nematic-isotropic phase transition. We attribute this inversion to the rate of change of the refractive index with respect to the temperature, namely, dn/dT , since the probe beam polarization was parallel to the director orientation, while the pump laser beam was circularly polarized, thus preventing reorientation of the director.

Since dn/dT is a function of the temperature coefficient of the electronic polarizability (ϕ) and of the thermal expansion coefficient (β),^{13,14} a possible mechanism driving the observed inversion of dn/dT in the director orientation is the increase in the ϕ values in the long axis of the micelles, resulting from their higher electronic polarizability near the nematic-isotropic phase transition as compared to the nematic and isotropic phases. This agrees with the observation that, in the nematic-isotropic phase

transition the electronic polarizability is greatly enhanced in the axis parallel to the director.¹⁵ The ϕ value is associated to the electronic polarizing power Z/a^2 ,¹⁴ where a is the distance between the dipole charges Z . This, in turn, suggests that the observed inversion in dn/dT results from a change in the micelles shape, decreasing the distance between the dipole charges. In other words, the inversion in dn/dT reveals, from a microscopic point of view, a significant change in the spatial distribution of the charges in the sample induced by a modification on its basic units. This explanation is consistent with published X-ray diffraction measurements, showing the micelles shape change near the nematic discotic-isotropic phase transition in lyotropic liquid crystal.¹⁶

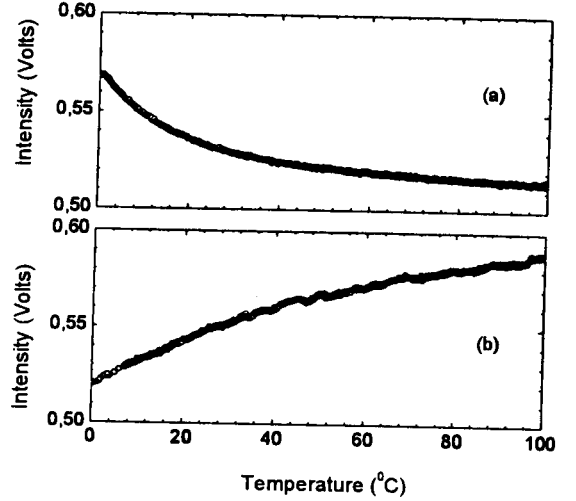


Fig. 1. TL experimental data and their best fit curve. a) 34.5°C (nematic phase); b) 48.8°C (near T_{NI}).

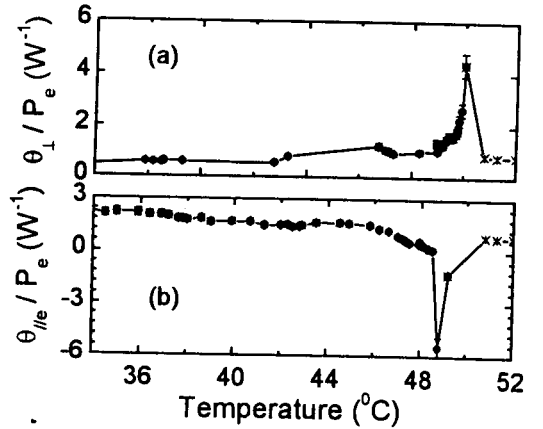


Fig. 2. Normalized probe beam phase shift for the two orientation: a) $\theta_{//e}/P_e$ and b) $\theta_{\perp}/P_e$. Crosses represent $\theta_{//e}/P_e$ and $\theta_{\perp}/P_e$ in the isotropic phase.

For the homeotropic configuration the $\theta_{\perp}$ values increase with increasing temperature presenting a peak at 50°C. In this sample alignment the thermal expansion coefficient, β , dominates the observed change in dn/dT which is negative in the whole temperature range investigated in this work. We note that the temperature of the peak of $\theta_{//e}$ for the planar alignment is smaller than that of the peak in Fig. 2b for the homeotropic geometry. This difference may be attributed to the fact that the electronic polarizability increases as the temperature value

approaches the nematic-isotropic phase transition overcoming the possible changes in the thermal expansion values. After reaching the minimum at about 48.8°C , $\theta_{1/2}$ moves into a region where their values increase until reaching the isotropic phase, indicating that in this temperature range the thermal expansion coefficient increases and dominates dn/dT . For the homeotropic geometry, as mentioned before, the thermal expansion coefficient dominates dn/dT in the whole temperature range and becomes maximum just before the isotropic phase.

The above results indicate that thermal lens measurements provide an alternative route for investigating the temperature dependence of dn/dT , with the advantage of allowing the measurements to be independently performed for each orientation of the director. We have next performed a second set of experiments using the same mode-mismatched thermal lens experimental set up, except that the two laser beams were used with the polarization parallel to the director orientation and the probe beam profile was projected on a screen. The sample was oriented in the planar geometry at a temperature close to the phase transition. The excitation beam power was increased up to 300 mW, when a permanent lens was induced, remaining unchanged during the one hour time of observation. We have also found that this process could be erased by increasing the sample temperature until their isotropic phase. We have also noted that the permanent lens was greatly enhanced when the sample was doped with ferrofluid. This memory effect is similar to the one observed by Khan,¹⁷ and Khoo and Normandin¹⁸ in thermotropic liquid crystals and could be explained in a similar way. The liquid crystal in the region where the excitation laser beam passes is superheated through the nematic to the isotropic phase. After the interruption of the illumination, the micelles are cooled down, remaining in a disordered state surrounded by those, which were outside the laser spot, in the ordered phase. This hypothesis was further tested by performing the TL experiment with a reduced beam power, observing a negative dn/dT . Our data have showed that at this temperature range the planar geometry provides a positive dn/dT . The negative dn/dT value observed in the center of the permanent lens suggest a non oriented phase of the liquid crystal in this region.

In conclusion, in this paper we have reported the observation of two important effects taking place near the nematic-isotropic phase transition in lyotropic liquid crystals, previously oriented in a magnetic field. We have shown the refractive index change inversion from negative to positive and the formation of a permanent lens. The first effect was associated with a change in the micelles shape due to their higher electronic polarizability at this temperature range. Furthermore, we have noticed that the intensity of the memory effect was greatly enhanced when the sample was doped with ferrofluid. These

results suggests the TL technique in mode-mismatched configuration is indeed a very useful tool for investigating quantitatively the thermo-optical properties anisotropy of liquid crystals, specially in the temperature range where phase transition occurs.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian Agencies FAPESP, CAPES and CNPq for the financial support of this work.

REFERENCES

1. I. C. Khoo, S. L. Zhuang, and S. Shepard, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 937 (1981).
2. I. C. Khoo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2273 (1990).
3. I. Jánossy, *Phys. Rev. E*, **49**, 2957 (1994).
4. D. Paparo, L. Marruci, G. Abbate, and E. Santamato, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 38 (1997).
5. R. Muenster, M. Jarasch, X. Zuang and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 42 (1997).
6. H. J. Eichler, G. Holliger, R. Macdonald, and P. Meindel, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4753 (1997).
7. Y. G. Fuh, R. F. Code, *Can. J. Phys.* **62**, 40 (1984).
8. I. C. Khoo and S. T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, 1993, World Scientific, Singapore.
9. 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).
10. M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, A. J. Palangana, A. C. Bento, L. R. Evangelista, and A. M. Mansanares, *Braz. J. Phys.* **28** (4), 359 (1998).
11. J. Shen, R. D. Lowe and R. D. Snook, *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992).
12. J. Shen, M. L. Baesso, and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75**, 3738 (1994).
13. M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **165**, 3732 (1994).
14. Prod'homme, *Phys and Chem. of Glasses* **1**, 119 (1960).
15. G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystal*, 1988, Springer-Verlag, Berlin; G. Ayton, G. N. Patey, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 239 (1996).
16. Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liebét, *Phys. Rev. A* **31**, 4047 (1985).
17. F. J. Khan, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 111 (1973).
18. I. C. Khoo, R. Normandin, *J. Appl. Phys.* **55**, 1416 (1984).

APÊNDICE B

Publicações internacionais

Thermal Diffusivity Measurements in Lyotropic Ferroemematics: Mode Mismatched Thermal Lens

J. R. D. PEREIRA^a, A. M. MANSANARES^a, A. J. PALANGANA^b and
M. L. BAESSO^b

^a*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,
Unicamp, Cx. P. 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil and*^b*Departa-
mento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790,
87020-900 Maringá, Paraná, Brazil*

The mode mismatched thermal lens technique was used in the determination of thermal diffusivity of oriented lyotropic liquid crystal doped with ferrofluid. It was found that the behavior of the parallel thermal diffusivity as a function of ferrofluid content could not be explained in terms of the order parameter alone. Additional contribution coming from the ferrofluid itself seems to be necessary for the interpretation of the experimental data.

Keywords: thermal diffusivity; thermal lens; ferroemematics

INTRODUCTION

There has been a growing interest in using photothermal techniques to measure optical and thermal properties of highly transparent materials. These methods are advantageous when compared with conventional thermometry because they allow the experiments to be performed without the difficulties of obtaining the steady state conditions. Thermal lens spectrometry is a transient technique that has been increasingly used to investigate the thermal transport properties of

transparent materials. Thermal lens techniques are also non-contact, thus removing the requirement for perfect thermal contact between the measuring device and the sample. The thermal lens effect is created when the excitation laser beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat, changing the optical path length, and producing a lens-like optical region in the sample. The propagation of a probe beam laser through the thermal lens will result in either a spread or a focusing of the beam center, depending on the sample properties. The sample optical absorption coefficient (A_e) and its thermal conductivity (k) mainly control the thermal lens signal intensity.

Earlier experiments using thermal lens spectrometry in liquid crystals used the so-called single beam configuration. Recently, the use of the mode mismatched thermal lens configuration ^[1,2] in the investigation of lyotropic liquid crystals was demonstrated ^[3]. The higher sensitivity of the technique allowed the determination of the thermal parameters of the sample without any addition of dyes destined to enhance optical absorption.

EXPERIMENTAL

The higher sensitivity for the mode-mismatched configuration is achieved when the sample is positioned at the waist of the excitation beam, where the power density is maximum, and at the confocal position of the probe beam. The experimental set up used an Argon ion laser as the excitation beam ($\lambda_e = 514.5 \text{ nm}$ and $P_e = 10\text{--}100 \text{ mW}$ at the sample) and a He-Ne laser as the probe beam ($\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$ and $P_p = 1 \text{ mW}$ at the sample). A shutter controlled the exposure of the sample to the excitation beam. The output of a fast probe photodiode was coupled to a digital recorder, which was triggered by a second photodiode. Data were transferred from the recorder to the computer and stored

in sequential files for further analysis. Each scan resulted in 1000 measured points. Moreover, the excitation beam spot size at the sample was $\omega_e = 65 \mu\text{m}$ and the probe beam spot size $\omega_p = 154 \mu\text{m}$.

Lyotropic nematic liquid crystals are mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under adequate temperature and concentration conditions. The basic units of these systems are anisotropic micelles. The mixtures investigated in this work were: Sample 1) potassium laurate (29.4 wt%), decanol (6.6 wt%), water (64.4 wt%); Sample 2) Sample 1 doped with 0.08 wt% of ferrofluid (Fe_3O_4 , dispersed in water); Sample 3) Sample 1 doped with 0.34 wt% of ferrofluid (FF); Sample 4) Sample 1 (second preparation) doped with 0.29 wt% of FF; Sample 5) Sample 1 (second preparation) doped with 0.40 wt% of FF. Ferrofluid is usually added to enhance alignment of the micelles in the presence of magnetic field. The phase sequences of the samples were determined by optical microscopic and conoscopic observations, which showed that: Sample 1 is isotropic up to 15°C , calamitic nematic from 15°C to 50°C and isotropic above 50°C ; the doped samples showed similar behavior with slight differences in the transition temperatures. The samples were encapsulated in quartz cells with thickness of $L = 1.0 \text{ mm}$. The axes of the directors in the nematic phases were aligned for some hours in a magnetic field (0.87) for orientations both parallel and perpendicular to the sidewalls. The measurements were performed at room temperature.

The thermal diffusivity (parallel and perpendicular to the director of the phase) was determined from the thermal lens measurements performed on the aligned samples. The experimentally observed time profile of the developing thermal lens, $I(t)$, was fitted to Eq. 1, and the thermal diffusivity, α , was obtained from the adjustable parameter τ_c :

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right]^{1/2} \left[t_c/2t + 1 + 2m + V^2 \right]^{1/2}} \right) \right]^2 \tag{1}$$

$I(0)$ is the signal intensity at $t=0$ (when the excitation beam is switched on), and

$$m = \left(\frac{\omega_r}{\omega_s} \right)^2, \qquad V = \frac{Z_s}{Z_c} \tag{2}$$

Z_s is the position of the sample far from the probe beam waist and Z_c its confocal distance ($Z_c = \pi \omega_p^2/\lambda_p$). The parameters m and V depend on the experimental arrangement, and in this case were $m = 5.0$ and $V = 1.3$. Besides $I(0)$, θ and t_c are left as free parameters. They are related to the experimental and sample parameters through:

$$\theta = - \frac{A_s P_s L}{\lambda_p k} \frac{dn}{dT}, \qquad t_c = \frac{\omega_r^2}{4\alpha} \tag{3}$$

where (dn/dT) is the temperature coefficient of the sample refractive index at λ_p .

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the experimental data and the adjusted curve for Sample 3 with the micelles aligned perpendicular to the sidewalls. As it can be seen, the signal intensity decreases with time, resulting in a positive value for θ . This implies $(dn/dT) < 0$, which is characteristic of liquids. The best fit values for this case are: $I(0) = 3.40V$, $\theta = 0.28$, $t_c = 8.52$ ms. The experiment was repeated at least five times for each sample and orientation. Table 1 shows the average values of the determined thermal diffusivity for each case.

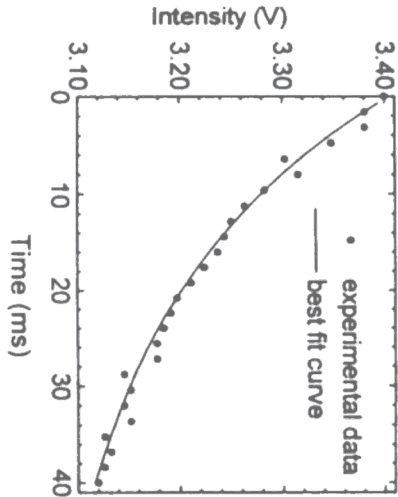


FIGURE 1 Experimental data and the adjusted curve for Sample 3 oriented perpendicular to the sidewalls.

TABLE I Thermal diffusivities for both orientations and the ratio $\alpha_{||}/\alpha_{\perp}$.

Sample	FF content	$\alpha_{ }$ (10^3 cm ² /s)	$\alpha_{\perp}$ (10^3 cm ² /s)	$\alpha_{ }/\alpha_{\perp}$
1	-	1.69 ± 0.05	1.40 ± 0.03	1.21
2	0.08 wt%	1.40 ± 0.09	1.35 ± 0.13	1.04
3	0.34 wt%	1.25 ± 0.09	1.44 ± 0.14	0.85
4	0.29 wt%	1.58 ± 0.04	1.54 ± 0.05	1.03
5	0.40 wt%	1.67 ± 0.10	1.75 ± 0.04	0.95

As it can be seen from Table I, the parallel thermal diffusivity decreases with the addition of ferrofluid for low concentrations. The same trend was

found in measurements in lyotropic liquid crystal doped with ferrofluid using mirage effect^[4]. Figure 2 shows the thermal diffusivity behavior as a function of ferrofluid concentration using data from Table I.

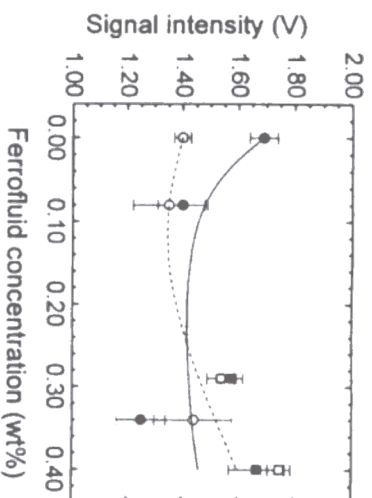


FIGURE 2 Parallel (solid symbols) and perpendicular (open symbols) thermal diffusivities as a function of ferrofluid concentration (circles: 1st preparation; squares: 2nd preparation). Lines are intended to be a guide to the eye.

As mentioned above, the role of ferrofluid in the liquid crystal is to enhance alignment of the micelles in the presence of magnetic field. This means that the order parameter increases with ferrofluid content. In Ref. 3 it was shown that the thermal anisotropy, defined as the ratio of the parallel to the perpendicular thermal diffusivities, could be explained in terms of the geometry of the micelles. This model was deduced by considering that the phonon mean free path is limited by the micelles dimensions. In this case, the interfaces between

micelles and the solvent play the dominant role in thermal conductivity or resistivity. By using this simple model in order to explain the thermal behavior of the doped samples one concludes that the thermal anisotropy should increase with the order parameter. The experimental data indicate, however, the contrary.

Now, if we turn our attention to the thermal diffusivity itself, instead of the thermal anisotropy, we found that the model above does not explain its behavior as a function of the ferrofluid content. When the order parameter increases, the parallel thermal diffusivity would be expected to follow the same trend^[3]. However, both mirage and thermal lens measurements unambiguously show its decrease, at least for low concentrations of ferrofluid. It seems, therefore, that one must consider the influence of the ferrofluid in the liquid crystal thermal diffusivities not only through a micelle orientation mechanism, but also by taking into account the possible contribution of the ferrofluid particles to the thermal resistance. Nonetheless, additional experimental data for this liquid crystal are needed in order to discriminate among the possible distinct contributions to the heat conduction.

Acknowledgements

Authors acknowledge the Brazilian agencies FAPESP, CNPq and FINEP for financial support. J. R. D. P. thanks the University of Campinas (UNICAMP) and the 16th ILCC for the support to attend the 17th ILCC Conference.

References

- [1] J. Shen and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.*, **73**, 5286 (1993).
- [2] M. L. Baesso, J. Shen and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.*, **75**, 3732 (1994).
- [3] 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).
- [4] S. M. Shibli, A. L. L. Dantas, D. Walton, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 674 (1998).
- [5] F. Mercuri, T. Zammitt, M. Marinelli, *Phys. Rev. E*, **57**, 596 (1998).

Thermal Lens Spectrometry to Study Complex Fluids

M. L. Baesso¹, J. R. D. Pereira^{1,2}, A. C. Bento¹, A. J. Palangana¹,
A. M. Mansanares², and L. R. Evangelista¹

¹*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá,
Avenida Colombo, 5790, Maringá, Paraná, Brazil*

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,
Unicamp, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

Received 26 October, 1998

We describe applications of Thermal Lens Spectrometry to study optical and thermal properties of lyotropic liquid crystal. In particular, we refer to methods for measurements of thermal diffusivity anisotropy at different temperatures and as a function of the ferrofluids doping. The theoretical basis for quantitative measurements is discussed together with the advantages and limitations as compared with conventional methods. Finally, future developments of photothermal techniques for these applications are assessed.

PACS numbers: 61.30.-v 61.30.Gd 65.70.+y

I Introduction

The importance of studying the properties of complex fluids cannot be underestimated. For the liquid crystal families there are many important applications which are crucial in everyday life, such as the displays, electro-optical components, sensing, and so on. The liquid crystals have called the attention of many scientists of different areas because these systems present the absolutely unique flow phenomena which are very difficult to understand since they combine the flow properties of liquids with the orientational order of crystals driving the induced mass motion to an specific pattern which depends on both the applied forces into the system and their physical and chemical properties. For example, the application of external fields induces symmetry changes with consequent modification on their texture and basic properties, such as the values of the elastic constant, magnetic susceptibility, refractive index, viscosity, etc. [1-6] Laser induced refractive index changes have been widely employed in order to understand the liquid crystal systems [7-16]. By changing the beam power, experimental configuration and time scale of the experiments, many optically induced nonlinear mechanisms have been investigated [7]. In all of these previous studies, the experiments and theoretical mod-

els have been applied in thermotropic liquid crystal in order to obtain their fundamental properties. Thermal Lens Spectrometry (TLS) is a photothermal technique which is based on the change in the refractive index of the sample when it is illuminated by a laser beam. Recently, we have introduced this technique in the study of lyotropic liquid crystals [17,18]. TLS method was employed in order to measure the thermal diffusivity anisotropy of the nematic phase of this family of liquid crystals. The geometrical form of the micelles was correlated to the anisotropy of the heat diffusion in the two directions of the samples. Subsequent works [19-22] have been devoted to the study of the role of ferrofluid in the lyotropic system, but a definitive description of the composed sample thermal anisotropy still needs to be presented.

Photothermal techniques are advantageous as compared to conventional thermometry because they usually allow the experiments to be performed without the difficulties of obtaining the steady state conditions. Near phase transitions, photothermal methods allow a better definition of the critical temperature, since in the calorimetric methods and thermal flow techniques the experiments have been made with thermal gradients higher than 10°C ([8, 23]). Inherent in these scientific

studies is the need to determine rates of heat diffusion into and through such a system which in turn requires measurements of physical-chemical properties of the obtained device. Although lyotropic liquid crystals have not yet been used for technological applications, their structure presents similarities with many biological systems [25] and therefore their basic properties may be useful for the understanding of these related systems. Although being desirable, it is not often possible to make bulk or interfacial measurements of the thermal properties of this system because of the need to probe non-destructively and non-invasively the sample. It is for this reason that photothermal techniques are promising for the study of this system since they are non-contacting, sensitive, remote and easy to perform [25,26-31].

The aim of this paper is to discuss some of the recent advances in the thermal lens methods with special reference to the measurements of thermo-optical properties of lyotropic systems. In particular, the mode-mismatched thermal lens method will be described in order to analyze the quantitative measurements in undoped and ferrofluid doped samples.

II Theoretical basis of thermal lens spectrometry

All photothermal techniques are based in the use of electromagnetic radiation to induce non-radiative de-excitation of excited states resulting in a change in temperature of the tested sample. This temperature rise can be measured through different processes. Many of the techniques use laser as the excitation beam. This brings advantages such as: high power density, coherence, directional and spatial stability, the possibility of probing very small volumes and the ability of performing non-contacting measurements [27].

TLS is one of the photothermal techniques which is remote and quite sensitive. The TL effect is created when the excitation beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat. The consequent change in the refractive index induced by a temperature rise will produce a lenslike optical element at the sample, the so-called thermal lens. The propa-

gation of a probe beam through the TL will be affected resulting in a spreading or focusing of the beam centre. By measuring its beam center intensity in the far field, the optothermal properties of the sample can be determined. Since the first report of the thermal lens effect [32] the sensitivity of the technique has been improved by changing the experimental configuration. The mode-mismatched TLS method has been demonstrated to be the most sensitive [26]. In this case the sample is positioned at the waist of the excitation beam, where the power density is maximum, Fig. 1. In these arrangement a TEM₀₀ gaussian beam illuminates a sample, causing a thermal lens. A weak probe beam passes through the the sample to probe the thermal lens. The position of the waist of the probe beam is taken as the origin along the Z axis. The sample is located at Z_1 and the detector plane is positioned at $Z_1 + Z_2$. The waist of the probe beam is ω_{op} , the radius of the probe beam and the excitation beam in the sample are ω_{op} and ω_e , respectively. The theoretical treatment for the thermal lens effect needs to take into account realistic boundary conditions of the sample in both radial and axial directions. Their theoretical basis have been developed and presented in the references [28,29,31,33,34]. A brief review of this three-dimensional model will be presented in this work, with special emphasis in the approaches necessary for the liquid crystal measurements.

There are three steps in deriving the aberrant model [33]. First, the temperature rise in the sample induced by the optical energy absorption is calculated. Second, the phase shift of the probe beam caused by the refractive index change is obtained and finally, the Fresnel diffraction theory is used to calculate the field distribution of the probe beam in the detector plane. The model uses the following considerations: both the excitation and the probe beam lasers are Gaussian and in the TEM₀₀ mode; The sample is homogeneous and obey the Beer's Law; detection of the probe beam is obtained in the Fresnel region.

A. Temperature rise in the sample

The differential equation of conduction of heat in an isotropic sample can be written as[29, 38]

$$\frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r_1, \phi_1, z, t)] - D \nabla^2 [\Delta T(r_1, \phi_1, z, t)] = \frac{Q(r_1, \phi_1, z, t)}{c\rho}. \quad (1)$$

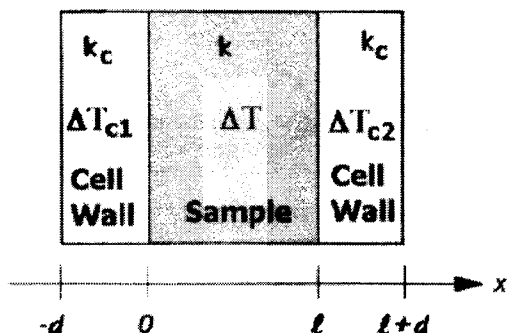


Figure 1: Scheme of the geometric position of the beams in a mode-mismatched dual beam TL experiment.

In Eq. (1) (r_1, ϕ_1, z) are the cylindrical coordinates in the sample; $\Delta T(r_1, \phi_1, z, t)$ is the temperature rise in the sample (K); $Q(r_1, \phi_1, z, t)$, the heat source, is the heat generated per unit volume and unit time ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-3}$); $D = k/c\rho$ is the thermal diffusivity of the sample ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), where k is the thermal conductivity ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$), c the specific heat ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$), and ρ the density (g cm^{-3}) of the sample; t is time (s). The temperature rise can be obtained by solving this heat conduction equation with suitable heat source and appropriate boundary conditions.

In the TL experiment the heat source in Eq. (1) is the absorbed excitation energy by the sample assuming that all of the energy is converted to heat by nonradiative processes. The TEM₀₀ Gaussian laser beam can be expressed as [35-39]

$$I_e(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right), \quad (2)$$

where $I_e(r)$ and P_e are the intensity (W cm^{-2}) and total power (W) of the excitation beam, respectively. The heat generated due to the optical absorption per unit volume and unit time at (r_1, z) in a medium with optical absorption coefficient A (cm^{-1}), is then [36, 37]

$$Q(r_1, z) = AI_e(r_1) \exp(-Az). \quad (3)$$

The 3D temperature distribution treatment takes realistic axial boundary condition, shown in Fig. 2, into account, while the radius of the sample is assumed as infinite. In Fig. 2, the thickness of the sample cell wall is d (cm), and its conductivity is K_c ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$). ΔT_{c1} and ΔT_{c2} are the temperature rises in the cell walls. The boundary conditions are that temperature rises and heat fluxes are continuous at the boundaries, $z = -d, 0, l$, and $l + d$. Neglecting the heat capacity of the cell wall, we have

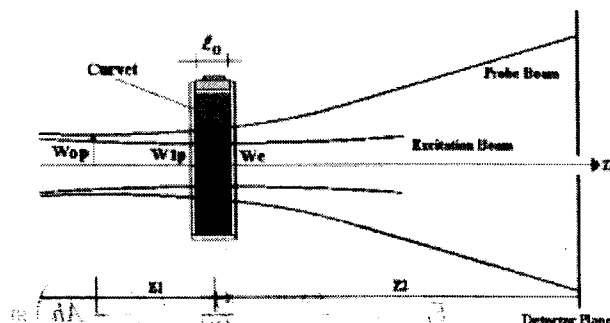


Figure 2: A schematic diagram of the sample and sample cell.

$$\left| \frac{\partial}{\partial z} [\Delta T_{ci}(r_1, z, t)] \right| \simeq \left| \frac{\Delta T_{ci}(r_1, z, t) - 0}{d} \right|, \quad (i = 1, 2; z = 0, l), \quad (4)$$

providing the temperature rise in air is zero. Considering the heat flux directions at the boundaries, the boundary condition can be expressed as [29,36,38]

$$\frac{\partial}{\partial z} [\Delta T(r_1, z, t)] = h [T(r_1, z, t)], \quad (r_1 < \infty, z = 0, l), \quad (5)$$

where $h = k_0/(kd)$.

The Green's function yielding the temperature rise at (r_1, ϕ_1, z) and time t for a unit heat source at (r'_1, ϕ'_1, z') and time zero in the sample with the boundary condition, Eq. (5), is given (see [32,38]) as

$$G(r_1, r'_1, \phi_1, \phi'_1, z, z', t) = \frac{e^{-R^2/(4Dt)}}{2\pi Dt} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n(z)A_n(z')}{l(\alpha_n^2 + h^2) + 2h} e^{-D\alpha_n^2}, \quad (6)$$

with

$$A_n(\zeta) = \alpha_n \cos(\alpha_n \zeta) + h \sin(\alpha_n \zeta). \quad (7)$$

In Eqs. (6) and (7) α_n represents the positive roots of

$$\tan(\alpha l) = \frac{2\alpha h}{\alpha^2 - h^2}, \quad (8)$$

whereas

$$R^2 = r_1^2 + r_1'^2 - 2r_1 r_1' \cos(\phi_1 - \phi_1'). \quad (9)$$

The temperature rise in the sample is then

$$\Delta T(r_1, z, t) = \int_0^l \int_0^l \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{Q(r_1', z')}{c\rho} G(r_1, r_1', \phi_1, \phi_1', z, z', t) r_1' d\phi_1' dr_1' dz' dt'. \quad (10)$$

Substitution of Eqs. (3) and (6) into Eq. (10) yields

$$\begin{aligned} \Delta T(r_1, z, t) &= \frac{P_e A}{\pi t_c k} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{y_n}{l} \cos\left(\frac{y_n z}{l}\right) + h \sin\left(\frac{y_n z}{l}\right)}{y_n^2/l + lh^2 + 2h} \\ &\times F_n \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left[-\frac{2r_1^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} - D\left(\frac{y_n}{l}\right)^2 t'\right] dt', \end{aligned} \quad (11)$$

where

$$y_n = \alpha_n l, \quad (12)$$

and

$$F_n = \frac{\exp(-Al)}{A^2 + (y_n/l)^2} \left[\left(\frac{y_n^2}{l^2} - Ah \right) \sin(y_n) - \frac{y_n}{l} (A + h) \cos(y_n) \right] + \frac{y_n (A + h)}{A^2 l + y_n^2/l}. \quad (13)$$

Furthermore, in Eq. (11)

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (14)$$

is a characteristic thermal time constant.

B. Phase shift of the probe beam

The refractive index $n(r_1, z, t)$ of the sample is a function of temperature as

$$n(r_1, z, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r_1, z, t), \quad (15)$$

where n_0 is the refractive index at initial temperature. When the probe beam propagates through the TL its wave front is slightly distorted, and the distortion can be expressed as an additional phase shift, which can be found by considering the problem from the point of view of optical path length variation regarding the axis [35].

The phase shift $\Phi(r_1, t)$, therefore, is [35,36]

$$\Phi(r_1, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^l [n(r_1, z, t) - n(0, z, t)] dz, \quad (16)$$

where λ_p is the wavelength of the probe beam. Substituting Eqs. (11) and (15) into Eq. (16) gives

$$\Phi(r_1, t) = \frac{2\beta}{t_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(y_n) - (hl/y_n) \cos(y_n) + hl/y_n}{y_n^2/l + lh^2 + 2h} F_n \times \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ \exp \left[-D \left(\frac{y_n}{l} \right)^2 t' \right] - \exp \left[-\frac{2r_1^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} - D \left(\frac{y_n}{l} \right)^2 t' \right] \right\} dt', \quad (17)$$

where

$$\beta = -\frac{P_e A}{\lambda_p k} \frac{dn}{dT}. \quad (18)$$

The TEM₀₀ Gaussian probe beam has emerged from the sample with the additional phase shift, (Eq.(17)) can then be expressed as [33,35,39]

$$U_p(r_1, Z_1, t) = \left(\frac{2P_p}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[-j \frac{\pi}{\lambda_{1p}} \left(2Z_1 + \frac{r_1^2}{R_{1p}} \right) - j\Phi(r_1, t) - \frac{r_1^2}{w_{1p}} \right], \quad (19)$$

where P_p and R_{1p} are the total probe beam power (W) and the radius of the wave-front curvature of the probe beam at Z_1 , respectively.

C. Propagation of the probe beam

The probe beam coming from the sample with the additional phase shift propagating to the detector plane can be treated as diffraction by using Fresnel diffraction theory [33,35,36], given as [40]

$$U_p(r_2, Z_1 + Z_2, t) = \frac{1}{\lambda_p Z_2} \exp \left[-j \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(Z_2 + \frac{r_2^2}{2Z_2} \right) \right] \times \int_0^\infty U_p(r_1, Z_1, t) \exp \left(-j \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r_1^2}{Z_2} \right) r_1 dr_1 G(r_1, r_2), \quad (20)$$

with

$$G(r_1, r_2) = \int_0^{2\pi} \exp \left(j \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{r_1 r_2}{Z_2} \cos(\phi_1 - \phi_2) \right) d\phi_1, \quad (21)$$

where (r_1, ϕ_1) , (r_2, ϕ_2) are the polar coordinates at the sample and at the detector plane, respectively. Substituting Eq. (19) into Eq. (20) and remembering that [41-43]

$$G(r_1, r_2) = 2\pi J_0 \left(\frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{r_1 r_2}{Z_2} \right), \quad (22)$$

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 [1 + (Z_1/Z_c)^2], \quad (23)$$

and

$$R_{1p} = (Z_1^2 + Z_c^2)/Z_1 \quad (24)$$

for the Gaussian probe beam, where

$$Z_c = \pi \omega_{0p}^2 / \lambda_p \quad (25)$$

is the confocal distance of the probe beam, we have the complex amplitude of the probe beam at the detector plane as

$$U_p(r_2, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp[-(1 + j\nu)g - j\Phi(g, t)] J_0 \left(\frac{2\pi\omega_e r_2}{\lambda_p Z_2} \sqrt{mg} \right) dg, \quad (26)$$

where

$$\nu = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right], \quad (27)$$

$$C = j \frac{\omega_{1p} \sqrt{2\pi P_p}}{\lambda_p Z_2} \exp \left[-j \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(Z_1 + Z_2 + \frac{r_2^2}{2Z_2} \right) \right], \quad (28)$$

$$g = (r_1/\omega_{1p})^2, \quad (29)$$

and

$$m = (\omega_{1p}/\omega_e)^2, \quad (30)$$

which is the degree of mismatching of the probe beam and excitation beams in the sample. Here J_0 is the zeroth-order Bessel function. In Eq. (26) the phase shift of the probe beam is expressed as

$$\begin{aligned} \Phi(g, t) &= \frac{2\beta}{t_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(y_n) - (hl/y_n) \cos(y_n) + hl/y_n}{y_n^2/l + lh^2 + 2h} F_n \\ &\times \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ \exp \left[-D \left(\frac{y_n}{l} \right)^2 t' \right] - \exp \left[-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c} - D \left(\frac{y_n}{l} \right)^2 t' \right] \right\} dt'. \end{aligned} \quad (31)$$

Finally, the probe beam intensity distribution I_p at detector plane is given as

$$I_p(r_2, Z_1 + Z_2, t) = |U_p(r_2, Z_1 + Z_2, t)|^2, \quad (32)$$

which can be simplified as $I_p(t)$ when only the center point of the probe beam at the detector plane is considered. When $m = 1$, which is a mode-matched dual-beam or single-beam TLS situation, Eq. (26) becomes the same form as that obtained by Wu and Dovichi's[36].

In ref. [29] the comparison between 3D finite and 2D conventional infinite models is made, in which a 2D infinite conventional model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam TLS (Ref. [34]) is used, as:

$$\Delta T_1(r_1, t) = \frac{P_e A}{2\pi k t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp \left(-\frac{2r_1^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right) dt', \quad (33)$$

$$\Phi_I(r_1, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp \left(-\frac{2r_1^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt', \quad (34)$$

$$U_{pI}(r_2, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp[-(1 + j\nu)g - j\Phi_I(g, t)] J_0 \left(\frac{2\pi\omega_e r_2}{\lambda_p Z_2} \sqrt{mg} \right) dg, \quad (35)$$

and

$$I_{pI}(t) = I_{pI}(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2m\nu}{[(1 + 2m)^2 + \nu^2](t_c/2t) + 1 + 2m + \nu^2} \right) \right]^2, \quad (36)$$

where

$$\theta = \beta l \quad (37)$$

and I denotes the 2D infinite model.

III Experimental

Thermal lens measurements can be performed for both time-resolved and steady state mode. Up to now, in the study of liquid crystal, we have used time-resolved methods and the experimental arrangement shown in Fig. 3. The excitation laser beam is a 6 W Ar⁺ laser (Coherent Innova 90 Plus) at 514.5 nm or at 488 nm. The sample was put at the focal plane of the lens 1 and its exposure to the excitation beam was controlled by a shutter. The probe beam was an He-Ne laser at 632 nm. The output of the photodiode was coupled to a storage oscilloscope. The magnitude of the thermal lens signal with time was recorded and the data thus obtained were processed using least-squares curve fit.

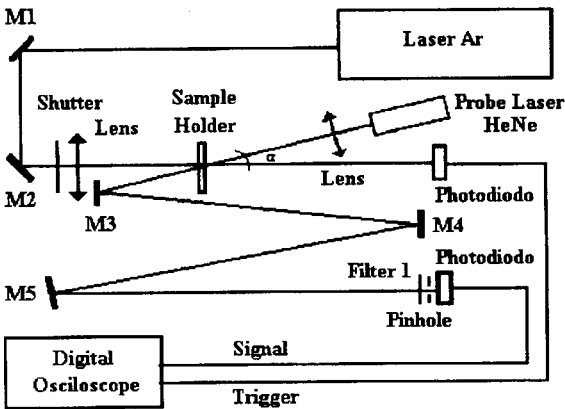


Figure 3: Mode-mismatched thermal lens experimental setup.

The Lyotropic nematic liquid crystals studied were: sample 1) potassium laurate(29.4 wt%), decanol (6.6 wt%), water (64 wt%); sample 2) potassium laurate (34.5 wt%), potassium chlorate (3 wt%), water (62.5 wt%); sample 3) sample 1 doped with 0.08 wt% of ferrofluid and sample 4 doped with 0.34 wt% of ferrofluid. Ferrofluid enhance alignment of the micelles in the presence of a magnetic field. The phase sequences

defined by optical microscopy

The axes of the directors

field for both orientations,

to the side walls. The mea-

at room temperature and

ures [17-19,21,22].

IV Thermal diffusivity measurements

Fig. 4 shows the experimental data and the theoretical best curve fitting of Eq. (36) for sample 3 with the micelles aligned parallel to the side walls. As it can be seen the signal intensity decreases with time, which means that $dn/dT < 0$. Table I shows the thermal diffusivity results for the samples investigated in both, perpendicular and parallel directions of the director. For the undoped samples the ratios between the thermal diffusivity parallel and perpendicular $D_{||}/D_{\perp}$ are around 1.2. In all of the results, the ratios between $D_{||}/D_{\perp}$ are smaller than those measured for thermotropic liquid crystal, obtained by several techniques, which are about 2.0. In order to explain this difference we have considered the sample as an array of thermal resistor of rode-like shape and developed the following equation [44,45]

$$\frac{D_{||}}{D_{\perp}} = \frac{L(1 + 2S)/R + (2 - 2S)}{L(1 - S)/R + (2 + S)}$$
 (38)

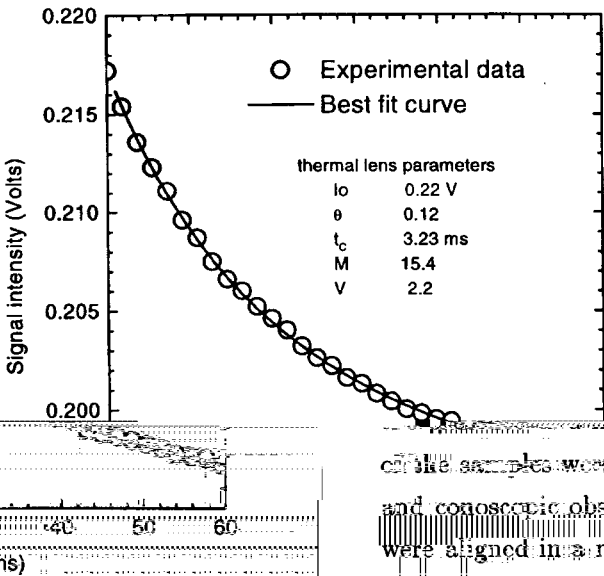


Figure 4: Thermal lens experimental data of sample 3 with the director aligned parallel to the sidewalls and their best fit curve.

on the samples were determi

and conoscopic observation

were aligned in a magnetic

parallel and perpendicular

measurements were performed

also for different temperatu

Tabela 1: Thermal diffusivity parallel and perpendicular for the ferrofluid doped lyotropic liquid crystal

ferrofluid content (wt.%)	$\alpha_{\parallel}$ ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	$\alpha_{\perp}$ ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)
0	1.69 ± 0.05	1.40 ± 0.03
0.080 ± 0.008	1.40 ± 0.09	1.35 ± 0.13
0.290 ± 0.029	1.58 ± 0.04	1.54 ± 0.05
0.340 ± 0.034	1.25 ± 0.09	1.44 ± 0.14
0.4 ± 0.04	1.67 ± 0.1	1.75 ± 0.04

In Eq. (38) S is the scalar order parameter and L and R are the length and diameter of the cylinders respectively. Lyotropic liquid crystals in the nematic calamitic phase are mixtures composed of micelles with geometrical anisotropy shapes of about 1.6, while thermotropic liquid crystals molecules length-to-width ratio is about 3.0 [46,47]. Using the above expressions we could find the estimated value of $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1.3$ for lyotropic samples and $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1.9$ for thermotropic ones. In this treatment the thermal diffusivity anisotropy was associated to the form of the micelles for lyotropic nematics and the molecular shape for thermotropic liquid crystals, as predicted by Eq. (38). In contrast, for ferrofluid doped samples, this treatment does not explain the thermal diffusivity anisotropy values. For both samples it can be observed, Table I, that the anisotropy decreases as ferrofluid concentration increases (see also Fig. 5).

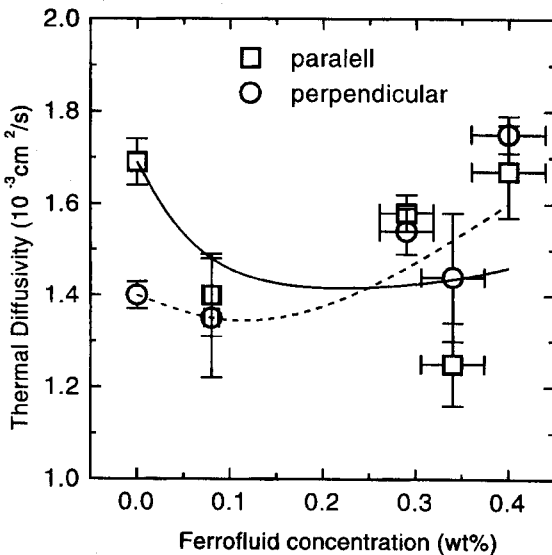


Figure 5: Parallel and perpendicular thermal diffusivities as a function of ferrofluid concentration.

Furthermore, the values of the thermal diffusivity decreases as ferrofluid concentration increases. These results suggest that ferrofluid particles may play as an addition thermal resistance in the sample and their connection to the order parameter still need to be clarified.

V Future work

The ultimate goal in the study of thermal diffusivity of lyotropic liquid crystal using photothermal technique is the determination of the role played by the ferrofluid particles in the heat diffusion process in both directions of the sample. Based on recent results in this system [19, 21, 22] we have suggested that ferrofluid particles may induce an additional thermal barrier in the sample. These experiments were performed for both changing ferrofluid concentration and the sample temperature. However, further studies to obtain a more detailed physical description of the thermal anisotropy of this doped liquid crystal are still required. This seems to be a difficult task, since the experimental discrimination between the laser beam intensity change induced by both the doping and the liquid crystal itself is difficult. Furthermore, there are concentration gradient across the beam which may not be linear. In this way it is necessary to determine the gradient profile of the doping. This may be possible to investigate through time resolved measurements since the thermal diffusivity and gradient diffusion coefficients are usually at least two order of magnitude different.

For experiment in function of temperature, thermal lens seems to be a valuable technique to measure the thermo-optical parameters of liquid crystal[22]. Fig. 6 shows the sample heater that can be used for such measurements. This is possible to be make because of the especial ability of the technique of being a remote method. In addition the change in the temperature induced by excitation beam at the sample is lower than $10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}$, allowing therefore a fine determination of the experimental parameters around the sample phase transitions. An additional application of thermal lens spectrometry in the study of liquid crystals is the determination of the absolute values of dn/dT . This is an important parameter because it contains information

about sample thermal expansion, polarizability, refractive index, viscosity, etc. The study of dn/dT in liquid crystal is also attracting due to its unusual behavior. It has been observed in thermotropic liquid crystal, that the refractive index change can produce either laser beam self-focussing and defocussing, depending on the sample orientation and the laser beam polarization.

The use of TLS as quantitative method to study liquid crystal through the three-dimensional model reviewed in this work needs to obey some experimental conditions, such as performing the measurements for a short period of time and with the ratio between the probe and excitation beam spot sizes at the sample no larger than 3. This procedure avoids heat diffusion in the laser beam direction, which is not taken into account in the development of the model. For thin sample, such as liquid crystal, this heat flow can invalidate the obtained results.

In summary, with the introduction of thermal lens spectrometry, to study lyotropic liquid crystal we have investigated the lyotropic systems diffusion rates and tried to associate the anisotropy of the thermal diffusivity with their structure. The method used is promising, since it is very sensitive, remote, non-contacting and allows the determination of the absolute values of the sample thermo-optical parameters.

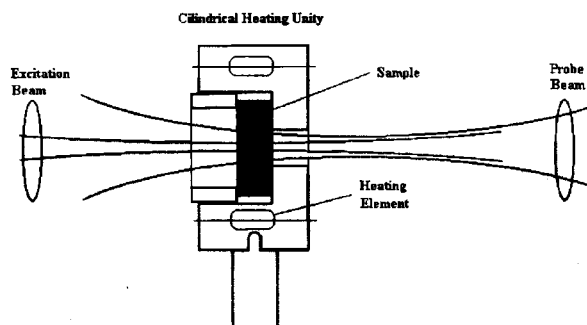


Figure 6: Sample holder and heating unit for the mismatched thermal lens measurement.

Acknowledgments

We are grateful to the Brazilian Agencies CNPq-PADCT (Contract n. 620810/95-5), FAPESP and CAPES for the financial support of this work.

References

- [1] P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, (Clarendon, Oxford, 2nd edition, 1993).
- [2] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, (Cambridge University, Cambridge, 1977)
- [3] A.J. Palangana, L.R. Evangelista and A.K. Zvezdin, *Phys. Lett. A* **200**, 56(1995).
- [4] M. Simões, A.J. Palangana, and L.R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **54**, 3765(1996).
- [5] A.J. Palangana, M. Simões, L.R. Evangelista and A.A. Arrotoia, *Phys. Rev. E* **56**, 4282 (1997).
- [6] M. Simões, A.J. Palangana and L.R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **56**, 7326 (1997).
- [7] I.C. Khoo and S.T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 1983).
- [8] G. Koren, *Phys. Rev. A* **13**, 1177 (1976).
- [9] I.C. Khoo, S.L. Zhuang and S. Shepard, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 937 (1981)
- [10] R. MacDonald and H.J. Eichler, *Appl. Phys. B* **60**, 543 (1995).
- [11] Y.G. Fuh and R.F. Code, *Can. J. Phys.* **63**, 282 (1985)
- [12] I.C. Khoo, *Phys. Rev. A* **25**, 1040 (1982).
- [13] V. Volterra and E. Wiener-Avnear, *Opt. Commun.* **12**, 194 (1974)
- [14] N.F. Pilipetski, A.V. Sukhov, N.V. Tabiryan, and B. Ya. Zel'dovich, *Opt. Commun.* **37**, 280 (1981).
- [15] I. Jánossy, *Phys. Rev. E* **49**, 2957 (1994).
- [16] R. Muenster, M. Jarasch, X. Zhuang and Y.R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 42 (1996).
- [17] 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**, 3371(1996).
- [18] J.R.D. Pereira, *Dissertação de Mestrado*, IFGW-Unicamp, 1997.
- [19] J.R.D. Pereira, A.M. Mansanares, A.J. Palangana, M.L. Baesso. Submitted to *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1998).
- [20] S.M. Shibili and L.L. Dantas, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 674 (1998).
- [21] J.R.D. Pereira, A.M. Mansanares, A.J. Palangana, M.L. Baesso in preparation.
- [22] J.R.D. Pereira, A.M. Mansanares, A.J. Palangana, M.L. Baesso in preparation.
- [23] F. Mercuri, U. Zammit and M. Marinelli, *Phys. Rev. E* **57**, 596 (1998).
- [24] P.J. Coolings, *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*, (Princeton University Press, Princeton, 1991).
- [25] T. Higaishi, T. Imasaka and N. Ishibashi, *Ann. Chem.* **55**, 1907 (1983).
- [26] F.J. Power and E.D. Salin, *Ann. Chem.* **60**, 838 (1988).
- [27] R.D. Snook, R.D. Lowe and M.L. Baesso, *Analyst*, **23** 587 (1998).

- [28] M.L. Baesso, A.C. Bento, A.A. Andrade, J.A. Sampaio, E. Pecoraro, L.A.O. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, *Phys. Rev. B* **57**, 10545 (1998).
- [29] J. Shen, M.L. Baesso and R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75**, 3738 (1994).
- [30] M.L. Baesso, J. Shen and R.D. Snook, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 255 (1992).
- [31] M.L. Baesso, J. Shen and R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75**, 3732 (1994).
- [32] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.C. Morre, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **36**, 3 (1965).
- [33] J. Shen, R.D. Lowe and R.D. Snook, *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992).
- [34] J. Shen and R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* **73**, 5286 (1993).
- [35] S.J. Sheldon, L.V. Knight and J.M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).
- [36] S. Wu and N.J. Dovichi, *J. Appl. Phys.* **67**, 1170 (1990).
- [37] F.W. Dabby, R.W. Boyko, C. Shank and J.R. Whinnery, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-5**, 516 (1969).
- [38] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, (Clarendon, Oxford, 2nd edition, 1959).
- [39] A.E. Sigmen, *An Introduction to Lasers and Masers* (McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 1971).
- [40] A.K. Ghatak and K. Thyagarajan, *Contemporary Optics*, (Plenum, New York, 1978).
- [41] N.W. McLachlan, *Bessel Functions for Engineers*, (Clarendon, Oxford, 2nd edition, 1961).
- [42] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, Boca Roton, FL, 67th edition, 1986-1987).
- [43] A.J. Chapman, *Heat Transfer* (Macmillan, New York, 2nd edition, 1960).
- [44] G. Vertogen and W.H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*, (Verlag, Berlin, 1988).
- [45] K.S. Chu and D.S. Moroi, *J. Phys. Colloq.* **36**, C1-99 (1975).
- [46] Y. Hendrix, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liébert and M. C. Holmes, *J. Phys. Chem.* **87**, 3991 (1983).
- [47] A.V.A. Pinto and L.Q. Amaral, *J. Phys.* **94**, 3186 (1990).

Inversion in the change of the refractive index and memory effect near the nematic-isotropic phase transition in a lyotropic liquid crystal

J. R. D. Pereira,^{1,2} A. J. Palangana,¹ A. M. Mansanares,² E. C. da Silva,² A. C. Bento,¹ and M. L. Baesso^{1,*}

¹*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo 5790, 87020-900 Maringá, PR, Brazil*

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13081 Campinas, SP, Brazil*

(Received 22 September 1999)

This work demonstrates the occurrence of dn/dT inversion from negative to positive near the nematic-isotropic phase transition in a lyotropic liquid crystal. It is suggested that this effect can be attributed to a sudden increase of the electronic polarizability due to a change in the micelle shape near this phase transition. Formation of a long lasting lenslike element within the sample when it is irradiated at moderately high laser powers is also reported. This permanent lens is erasable by increasing the temperature above the nematic-isotropic transition temperature.

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

I. INTRODUCTION

The similarity between lyotropic liquid crystals and biological membranes combined with the well known unique flow phenomena presented by liquid crystalline materials have attracted the attention of many researchers in the last few years. The structure of these materials consists of micelles while thermotropic liquid crystals have molecules as their unit cell. The micelles are composed of amphiphilic molecules having a hydrophilic head and a hydrophobic tail immersed in aqueous solution. The study of this class of liquid crystals is of considerable interest due to the relative lack of detailed knowledge of their physical properties as compared to the thermotropic liquid crystals, as well as to the eventual possibility for exploring these materials as sensing device elements.

Laser induced refractive index change has been widely employed in order to understand the fundamental properties of thermotropic liquid crystals [1–7]. As a result of the sample-laser beam interaction several nonlinear processes are straightforwardly induced, depending on both the liquid crystal composition and spatial orientation. Among these, the Kerr effect, electrostriction, nonlinear electronic polarization, and thermal heating processes have been observed. Discrimination among these optically induced nonlinear processes has been successfully achieved by changing the beam power and polarization, the experimental configuration, and the time scale of the experiments [8]. A detailed discussion of the basic nonlinear processes and detection techniques associated with propagation of a laser beam through liquid crystals is presented in Ref. [8].

Recently, we have reported on the use of the thermal lens (TL) technique for evaluation of the thermal diffusivity anisotropy of lyotropic liquid crystals [9,10]. With proper experimental arrangement and time scale of the measurements, thermal lens methods can be applied to evaluate the thermal contribution of the refractive index change (dn/dT) induced by the laser beam [8]. The description of the refractive index

profile created by the conversion of the absorbed energy into heat during the formation of the thermal lens takes into account the thermal and optical properties of the sample. The TL is a remote local probe technique that allows a better definition of the critical temperature at the phase transition when compared to the usual calorimetric methods. Conventional methods have shown that for thermotropic nematics the refractive index and consequently dn/dT have an unusually large temperature dependence near the nematic-isotropic phase transition [8]. This behavior has been mainly correlated with the high variation of the sample order parameter(s) occurring at this temperature range. As far as we know, the temperature dependence of these properties has not yet been reported for lyotropic liquid crystals. Our hypothesis is that these rapid and intense changes in the anisotropy of the sample properties at the phase transition can be evaluated by the TL technique, providing more information about the structural and thermo-optical responses of the system investigated. Furthermore, with the quantitative theoretical treatment already available for this method, these properties can be determined absolutely.

In this paper, we have applied the TL technique to investigate the temperature dependence of the rate of change of the refractive index in a lyotropic liquid crystal. In particular, we focus our attention on the temperature range from 48°C up to 52°C, where this material presents a nematic-isotropic phase transition ($N \leftrightarrow I$).

II. EXPERIMENT

The lyotropic liquid crystal sample was prepared with the following composition: potassium laurate (29.4 wt.%), decanol (6.6 wt.%), and water (64 wt.%). The phase sequences were determined by optical microscopy and conoscopic observations, which showed that it was isotropic up to 15°C, calamitic nematic from 15°C to 50°C, and isotropic again above 50°C. The width of the nematic-isotropic phase transition of this sample is approximately 1°C. The sample was placed in a quartz cuvette 0.5 mm thick. After remaining 15 h in a magnetic field (1.5 T) the director was aligned in parallel with or perpendicular to the side walls. After that, the sample was positioned inside a hot stage (MK200) de-

*Electronic address: mlbaesso@dfi.uem.br

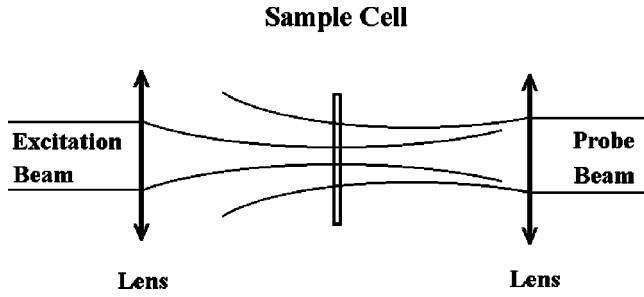


FIG. 1. Probe beam and excitation beam in the mode mismatched TL configuration.

vice. For each orientation of the directors the measurements were performed as a function of the temperature in the range from 25 °C up to 54 °C. The resolution of the hot stage MK200 is 0.01 °C. The measurements were performed only when the temperature of the sample was stabilized to better than 0.1 °C.

The thermal lens experiments were performed using the mode mismatched configuration as a function of the temperature. In this arrangement the probe beam spot size is larger than the excitation beam (Fig. 1), improving the sensitivity of the technique when compared to the mode matched or single beam configuration [11,12]. An argon ion laser was used as the excitation beam (514.5 nm) and a He-Ne laser (632.8 nm) as the probe beam. The exposure of the sample to the excitation beam was controlled by a shutter. The output of the photodiode was fed into a digital oscilloscope which was triggered by a second photodiode. The data were transferred through a general purpose interface board 488.2, interface, and stored in a microcomputer for further analysis. Each scan resulted in 1000 measured points.

III. THERMAL LENS BACKGROUND

The thermal lens effect is created when an excitation laser beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat, changing the refractive index and therefore producing a lenslike optical element within the sample. The propagation of the probe beam laser through the TL results in either a defocusing ($dn/dT < 0$) or a focusing ($dn/dT > 0$) of the beam center. The theoretical treatment of the TL effect considers the aberration of the thermal lens as an optical path length change to the probe laser beam, which can be expressed as an additional phase shift on the probe beam wave front after its passing through the sample. The analytical expression for absolute determination of the thermo-optical properties of the sample is given by [11,12]

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left(\frac{2mv}{[(1+2m)^2 + v^2]t_c/2t + 1 + 2m + v^2} \right) \right]^2, \quad (1)$$

where

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{K \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p, \quad v = \frac{Z_1}{Z_c}, \quad m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2. \quad (2)$$

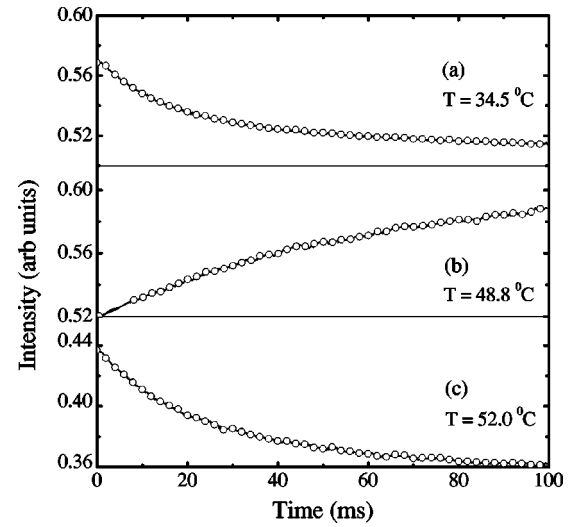


FIG. 2. TL experimental data and their best fit curve. (a) nematic phase; (b) near T_{NI} ; (c) isotropic phase.

In Eqs. (1) and (2), $I(t)$ is the temporal dependence of the probe laser beam at the detector, $I(0)$ is the initial value of $I(t)$, θ is the thermally induced phase shift of the probe beam after its passing through the sample, ω_p and ω_e are the probe beam and excitation beam spot sizes at the sample, respectively, P_e is the excitation laser beam power (mW), A_e is the optical absorption coefficient at the excitation beam wavelength (cm^{-1}), Z_c is the confocal distance of the probe beam, Z_1 is the distance from the probe beam waist to the sample, l_0 is the sample thickness, K is the thermal conductivity, λ_p is the probe beam wavelength, t_c is the characteristic thermal lens time constant, and $(dn/dT)_p$ is the temperature coefficient of the sample refractive index at the probe beam wavelength. In time resolved TL measurements, θ and t_c are straightforwardly obtained from the fitting of the experimentally observed time profile of the developing thermal lens to Eq. (1). It should be noted that the above theoretical model was developed for an isotropic medium, while in the present experiments, especially in the case of the planar geometry, the parameter θ has an effective value, defined as $\theta_{\parallel e}$. For homeotropic alignment there is a radial symmetry in the thermal lens profile, which means that the values of the measured parameters are related to the perpendicular orientation of the director. Here we denote θ as $\theta_{\perp}$.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the typical time resolved thermal lens signal for the director aligned parallel to the side walls for three different temperatures. An inversion is observed in the buildup of the thermal lens at 48.8 °C [Fig. 2(b)]. The corresponding values of $\theta_{\parallel e}$ and $\theta_{\perp}$ (normalized to the laser power) obtained from the phase shift signal data fitting to Eq. (1) are plotted in Figs. 3(a) and 3(b), respectively, as a function of temperature. The data points in the isotropic phase in Fig. 3(a) and Fig. 3(b) are represented by crosses. They were obtained through averaging the data from all measurements performed in this region. For the planar geometry the value of $\theta_{\parallel e}$ decreases from about 2 at 34 °C to 0.04 at 48.3 °C and becomes negative between 48.5 °C and 49.3 °C, returning to

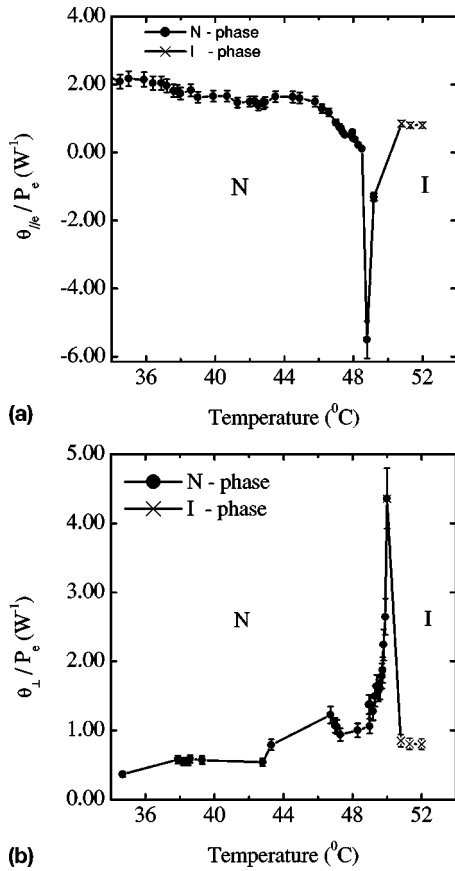


FIG. 3. (a) Normalized probe beam phase shift $\theta_{||}/P_e$. Crosses (×) represent θ/P_e in the isotropic phase. (b) Normalized probe beam phase shift $\theta_{\perp}/P_e$. Crosses (×) represent θ/P_e in the isotropic phase.

a positive value above 49.3 °C.

It follows from Eq. (2) that this inversion of the $\theta_{||}$ sign is a consequence of a change in dn/dT from negative to positive. We note that this defocusing–self-focusing inversion was only observed for the planar geometry near the nematic–isotropic phase transition. We attribute this inversion to the rate of change of the refractive index with respect to the temperature, namely, dn/dT . First, both the probe beam and the excitation beam were perpendicularly oriented to the sample cell, therefore preventing reorientation of the director. Secondly, the probe beam polarization was parallel to the director orientation, while the pump laser beam was circularly polarized. Finally, the higher diameter of the probe beam as compared to the excitation beam seems to be a more convenient configuration for dn/dT to dominate the optical path (nl_0) change with temperature. dn/dT can be expressed as proportional to $A(\varphi - \beta)$ [13,14], where φ is the temperature coefficient of the electronic polarizability, β is the thermal expansion coefficient, and A is a constant that depends on the sample refractive index. In this relation φ and β are counteracting factors affecting dn/dT . In our results for the planar geometry, although the polarizability is comprised of two contributions of the refractive index change, parallel and perpendicular to the director, its value in the long axis orientation is dominant and probably controls the effective value of the probe beam phase shift $\theta_{||}$.

Therefore, a possible mechanism driving the observed in-

version of dn/dT in the director orientation is the increase in the φ values in the long axis of the micelles, resulting from their higher electronic polarizability near the nematic–isotropic phase transition as compared to the nematic and isotropic phases. This agrees with the observation that in the nematic–isotropic phase transition the electronic polarizability is greatly enhanced on the axis parallel to the director [15]. The φ value is associated with the electronic polarizing power Z/a^2 , where a is the distance between the dipole charges (Z). A decrease in the ratio Z/a^2 means a decrease in the atomic group size, producing a consequent increase in the value of these polarizing groups. This, in turn, suggests that the observed inversion in dn/dT results from a change in the micelle shape, decreasing the distance between the dipole charges. In other words, the inversion in dn/dT reveals, from a microscopic point of view, a significant change in the spatial distribution of the charges in the sample induced by a modification in its basic units. This explanation is consistent with published x-ray diffraction measurements, showing a micelle shape change near the nematic–discotic–isotropic phase transition in a lyotropic liquid crystal [16].

For the homeotropic configuration the $\theta_{\perp}$ values increase with increasing temperature, presenting a peak at 50 °C. In this sample alignment the thermal expansion coefficient β dominates the observed change in dn/dT , which is negative in the whole temperature range investigated in this work.

We note that the temperature of the peak of $\theta_{||}$ for the planar alignment is smaller than that of the peak in Fig. 3(b) for the homeotropic geometry. This difference may be attributed to the fact that the electronic polarizability increases as the temperature value approaches the nematic–isotropic phase transition, overcoming the possible changes in the thermal expansion values. After reaching the minimum at about 48.8 °C, $\theta_{||}$ moves into a region where its values increase until reaching the isotropic phase, indicating that in this temperature range the thermal expansion coefficient increases and dominates dn/dT . For the homeotropic geometry, as mentioned before, the thermal expansion coefficient dominates dn/dT in the whole temperature range and becomes maximum just before the isotropic phase. The above results indicate that thermal lens measurements provide an alternative route for investigating the temperature dependence of dn/dT , with the advantage of allowing the measurements to be independently performed for each orientation of the director.

We next performed a second set of experiments using the same mode mismatched thermal lens experimental setup, except that the two laser beams were used with the polarization parallel to the director orientation and the probe beam profile was projected on a screen. The sample was oriented in the planar geometry at a temperature close to the phase transition. The excitation beam power was increased up to 300 mW, when a permanent lens was induced, remaining unchanged during the one hour time of observation. We found that this process could be erased by increasing the sample temperature up to the isotropic phase. We also noted that the permanent lens was greatly enhanced when the sample was doped with ferrofluid. A picture of this permanent lens is shown in Fig. 4. This memory effect is similar to the one observed by Khan [17] and Khoo and Normandin [18] in thermotropic liquid crystals and can be explained in a similar

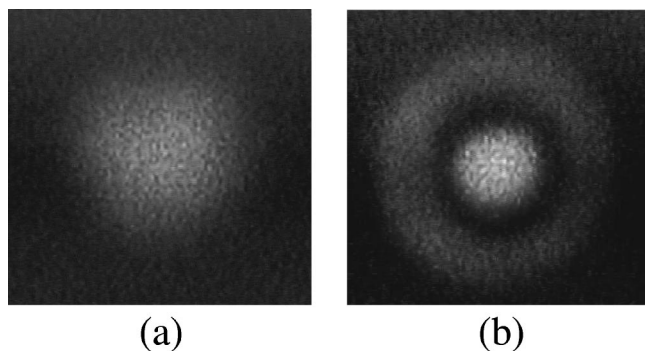


FIG. 4. (a) Probe beam pattern; (b) the observed permanent lens. The ferrofluid concentration is 0.080 wt.%.

way. The liquid crystal in the region where the excitation laser beam passes is superheated through the nematic to the isotropic phase. After the interruption of the illumination, the micelles are cooled down, remaining in a disordered state surrounded by those that were outside the laser spot and are in the ordered phase. This hypothesis was further tested by performing the TL experiment with a reduced beam power, observing a negative dn/dT . Our data have shown that in this temperature range the planar geometry provides a positive dn/dT . The negative dn/dT value observed in the center of the permanent lens suggests a nonoriented phase of the liquid crystal in this region.

In conclusion, in this paper we have reported the observation of two important effects taking place near the nematic-isotropic phase transition in lyotropic liquid crystals, previously oriented in a magnetic field. We have shown a refractive index change inversion from negative to positive and the formation of a permanent lens. The first effect was associated with a change in the micelle shape due to their higher electronic polarizability at this temperature range. As far as we know this is the first time that this effect was observed near the phase transition in lyotropic liquid crystals. Furthermore, we have noticed that the intensity of the memory effect was greatly enhanced when the sample was doped with ferrofluid. These results suggest that the TL technique in mode mismatched configuration is indeed a very useful tool for investigating quantitatively the thermo-optical properties of anisotropy of liquid crystals, specially in the temperature range where a phase transition occurs.

We hope these results may stimulate further investigation toward the detailed understanding of these phenomena, specially for the interesting biological applications one may envisage in systems exhibiting physical behavior similar to the lyotropic liquid crystals.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq, and FAPESP for financial support of this work. The contributions of Professor L. C. M. Miranda and Professor L. R. Evangelista are also gratefully acknowledged.

-
- [1] I.C. Khoo, S.L. Zhuang, and S. Shepard, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 937 (1981).
 - [2] I.C. Khoo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2273 (1990).
 - [3] I. Jánossy, *Phys. Rev. E* **49**, 2957 (1994).
 - [4] D. Paparo, L. Marruci, G. Abbate, and E. Santamato, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 38 (1997).
 - [5] R. Muenster, M. Jarasch, X. Zuang, and Y.R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 42 (1997).
 - [6] H.J. Eichler, G. Holliger, R. Macdonald, and P. Meindel, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4753 (1997).
 - [7] Y.G. Fuh, and R.F. Code, *Can. J. Phys.* **62**, 40 (1984).
 - [8] I. C. Khoo and S. T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals* (World Scientific Singapore, 1993).
 - [9] 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).
 - [10] M.L. Baesso, J.R.D. Pereira, A.J. Palangana, A.C. Bento, L.R. Evangelista, and A.M. Mansanares, *Braz. J. Phys.* **28**, 359 (1998).
 - [11] J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992).
 - [12] J. Shen, M.L. Baesso, and R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75**, 3738 (1994).
 - [13] M.L. Baesso, J. Shen, and R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* **165**, 3732 (1994).
 - [14] L. Prod'homme, *Phys. Chem. Glasses* **1**, 119 (1960).
 - [15] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals* (Springer-Verlag, Berlin, 1988); G. Ayton and G.N. Patey, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 239 (1996).
 - [16] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, and L. Liebét, *Phys. Rev. A* **31**, 4047 (1985).
 - [17] F.J. Khan, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 111 (1973).
 - [18] I.C. Khoo and R. Normandin, *J. Appl. Phys.* **55**, 1416 (1984).

Temperature dependence of the refractive index near the reentrant-isotropic–calamitic-nematic phase transition

J. R. D. Pereira,^{1,2} A. M. Mansanares,^{1*} A. J. Palangana,² and M. L. Baesso²

¹*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Caixa Postal 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil*

²*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil*

(Received 10 November 2000; published 6 June 2001)

The laser-induced nonlinear optical response of a lyotropic liquid crystal system in the reentrant-isotropic and calamitic-nematic phases is investigated by the use of the thermal lens technique. The occurrence of an inversion in the temperature coefficient of the ordinary refractive index, $dn_{\perp}/dT$, near the reentrant-isotropic–calamitic-nematic phase transition, is discussed. This effect is attributed to the behavior of the electronic polarizability due to the change in micelle shape near the isotropic-nematic transition, and correlated with the results obtained near the nematic-isotropic transition, previously reported.

DOI: 10.1103/PhysRevE.64.012701

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

I. INTRODUCTION

One of the most fundamental aspects of research on liquid crystal systems is the determination of the macroscopic order parameters [1]. From the Landau–de Gennes theory it is possible to show that for lyotropic liquid crystal systems the order parameter $Q_{\alpha\beta}$ is directly related to the optical susceptibility [2]. In this sense, the optical birefringence $\Delta n = n_e - n_o$ is an important parameter for analyzing phase transitions in lyotropic liquid crystals, where n_e is the extraordinary and n_o is the ordinary refractive index. These systems are formed by mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under convenient temperature and concentration conditions. The basic units are anisotropic micelles [3,4]. Several methods of measuring Δn have been employed, particularly in thermotropic systems [5,6]. However, very few investigations have been reported on refractive indices or optical birefringence [7,8] associated with the nematic-isotropic phase transition in lyotropic liquid crystals. Another experimental method, the Z-scan technique, was used to measure the amplitude and sign of the nonlinear refractive index of a lyotropic mixture at room temperature [9]. In recent years, the thermal lens (TL) technique has been employed in the determination of both optical and thermal parameters of lyotropic liquid crystals [10–12], and recently it was used in the evaluation of the change of the refractive index near the calamitic-nematic–isotropic ($N_C \rightarrow I$) phase transition [12].

In this paper, we report the temperature dependence of the rate of change of the nonlinear ordinary and extraordinary refractive indices near the reentrant-isotropic–calamitic-nematic phase transition ($I_{re} \rightarrow N_C$), obtained through thermal lens measurements. The occurrence of $dn_{\perp}/dT$ inversion near the reentrant-isotropic–nematic phase transition is discussed. This effect is attributed to the behavior of the electronic polarizability due to the change in micelle shape near the $I_{re} \rightarrow N_C$ transition, and correlated with results ob-

tained near the $N_C \rightarrow I$ transition, as previously reported [12].

II. EXPERIMENT

The lyotropic liquid crystal sample was prepared with the following composition: potassium laurate (29.1 wt %), decanol (6.4 wt %), and water (64.5 wt %) [13]. The phase sequences were determined by optical microscopy and conoscopic observations, which showed that it was isotropic up to 15 °C, calamitic nematic from 15.0 to 47.2 °C, and isotropic again above 47.2 °C. The width of the nematic-isotropic phase transition of this sample is approximately 1 °C. The sample was placed in a quartz cuvette with thickness $L = 0.5$ mm. The uniform alignment of the director is produced by a 0.8 T magnetic field parallel (planar) or perpendicular (homeotropic) to the sidewalls. To ensure the good quality of the alignment of the director, the magnetic field action was reinforced by adding a small quantity of ferrofluid (<0.05 wt %) to the nematic mixture. The sample temperature was controlled by a circulating temperature bath (Haake K-20/DC-5). The resolution of this temperature controller is 0.01 °C. For each orientation of the director, the measurements were performed as a function of the temperature in the range from 12 up to 52 °C, so that $dn_{\parallel}/dT$ and $dn_{\perp}/dT$ could be determined. The measurements were performed only when the temperature of the sample was stabilized to better than 0.1 °C. The thermal lens experiments were performed using the mode-mismatched configuration [14,15]. The details of the experimental setup are given in Refs. [10] and [12].

III. THEORY

A. Thermal lens

The thermal lens effect is created when an excitation laser beam passes through the sample and the absorbed energy is converted into heat, changing the refractive index and producing therefore a lenslike optical element within the sample. The propagation of the probe beam laser through the TL results in either a defocusing ($dn/dT < 0$) or a focusing ($dn/dT > 0$) of the beam center. The theoretical treatment of

*Electronic address: manael@ifi.unicamp.br

the TL effect takes into account the aberration of the thermal lens and considers it as an optical path length change to the probe laser beam, which can be expressed as an additional phase shift on the probe beam wave front after its passing through the sample. The analytical expression for absolute determination of the thermo-optical properties of the sample is given by [14–16]

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \times \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (1)$$

In Eq. (1), $I(t)$ is the temporal dependence of the probe laser beam at the detector, $I(0)$ is the initial value of $I(t)$ (when the excitation beam is switched on), and θ is the difference between the thermally induced phase shift of the probe beam after its passing through the sample. The parameters m and V depend on the experimental arrangement, and t_c is the characteristic thermal lens time constant. The quantities m , V , θ , and t_c are related to the experimental and sample parameters through

$$\theta = -\frac{A_e P_e L}{\lambda_p k} \frac{dn}{dT}, \quad (2a)$$

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2, \quad V = \frac{Z_1}{Z_C}, \quad t_c = \frac{\omega_e^2}{4\alpha} \quad (2b)$$

ω_e and ω_p are the excitation and probe beam radii at the sample, and L is the sample thickness, as defined above. Furthermore, Z_1 is the position of the sample far from the probe beam waist and Z_C its confocal distance ($Z_C = \pi\omega_p^2/\lambda_p$), and dn/dT is the temperature coefficient of the sample refractive index at the probe beam wavelength λ_p . The other quantities in the equations above are the excitation beam power (P_e), absorption coefficient (A_e), sample thermal conductivity (k), and diffusivity (α).

In time resolved TL measurements, θ and t_c are straightforwardly obtained from the fitting of the experimentally observed time profile of the developing thermal lens to Eq. (1). In this procedure, $I(0)$, θ , and t_c are left as free parameters.

B. Refractive index

It is known from the literature that Vuks's equation [17,18] relates the microscopic structures of anisotropic liquid crystals to the indices of refraction as follows:

$$\left(\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} \right) = \frac{R_i}{v}, \quad (3)$$

where n_i stands for $n_{\parallel}$ and $n_{\perp}$, the extraordinary and ordinary refractive indexes, $\langle n^2 \rangle = (n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2)/3$ is the average value of the refractive index in the nematic phase, v is the molar volume, and R_i is the molar refractivity for a given

polarization (parallel or perpendicular). The molar refractivity R_i is related to the electronic polarizability α_i through

$$R_i = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha_i. \quad (4)$$

Here, N_A is Avogadro's number and ϵ_0 is the permittivity of free space. By differentiating Eq. (3) with respect to the temperature, we find

$$\frac{dn_i}{dT} = A_i(\phi_i - \beta) + B_i \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT}, \quad (5a)$$

where

$$A_i = \frac{(n_i^2 - 1)}{2n_i} \quad \text{and} \quad B_i = \frac{A_i}{\langle n^2 \rangle + 2}. \quad (5b)$$

The quantities ϕ_i and β are the temperature derivatives of the electronic polarizability and molar volume, the so called thermal expansion coefficient, respectively,

$$\phi_i = \frac{1}{R_i} \frac{\partial R_i}{\partial T} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial T}, \quad (6a)$$

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (6b)$$

Resolving Eq. (5a) for the temperature coefficients of both the ordinary and extraordinary refractive indices, after a straightforward calculation we get

$$\frac{dn_{\parallel}}{dT} = p_{\parallel}(\phi_{\parallel} - \beta) - 2q_{\parallel}(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}), \quad (7a)$$

$$\frac{dn_{\perp}}{dT} = p_{\perp}(\phi_{\perp} - \beta) + q_{\perp}(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}), \quad (7b)$$

and

$$p_i = \frac{(n_i^2 - 1)(\langle n^2 \rangle + 2)}{6n_i} > 0, \quad (8a)$$

$$q_i = \frac{(n_{\parallel}^2 - 1)(n_{\perp}^2 - 1)}{18n_i} > 0. \quad (8b)$$

Equations (7a) and (7b) will be used in interpretation of the TL results near the $I_{re} \rightarrow N_C$ and $N_C \rightarrow I$ phase transitions.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the typical time resolved thermal lens signal in a homeotropic configuration (director aligned perpendicular to the sidewalls) for three different temperatures near the reentrant-isotropic-calamitic-nematic phase transition. An inversion can be observed in the build up of the thermal lens at 15.0 °C [Fig. 1(b)]: the self-defocusing behavior [Figs. 1(a) and 1(c)] observed for the entire range of temperature changed to a self-focusing one near the $I_{re} \rightarrow N_C$ transition. The corresponding values of $\theta_{\perp}$ (normalized to the laser power) obtained from the phase-shift signal data fitting to Eq. (1) are plotted in Fig. 2, as a function of tem-

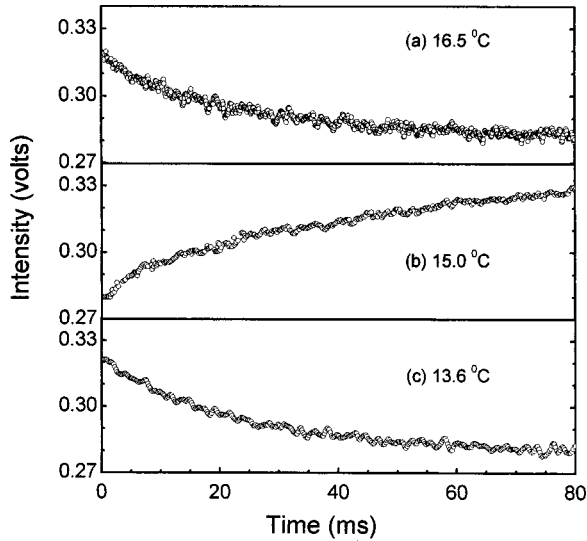


FIG. 1. TL experimental data and their best-fit curve: (a) reentrant isotropic phase; (b) near T_{I-N_C} ; (c) nematic phase.

perature. Crosses in this figure represent the data points in the isotropic phase. They were obtained through an averaging of the data from all measurements performed in this region and showed to be reproducible. From Eq. (2a) one can see that all the parameters are positive, namely, the optical absorption coefficient and thermal conductivity etc., except dn/dT , which can be either positive or negative. Therefore, the occurrence of the sign change in θ (from positive to negative and vice versa) is related to dn/dT . As one can see from Fig. 2, $\theta_{\perp}$ is positive in the reentrant isotropic phase. As the temperature increases, $\theta_{\perp}$ decreases and becomes negative at 15.0 °C, returning to a positive value above 15.2 °C. It follows from Eq. (2a) that this inversion of the $\theta_{\perp}$ sign from positive to negative is a consequence of a change in $dn_{\perp}/dT$ from negative to positive. We note that this defocusing–self-focusing inversion was observed only near the $I_{\text{re}} \rightarrow N_C$ phase transition, for the homeotropic geometry. Indeed, near the nematic–isotropic phase transition, $\theta_{\perp}$ increases with temperature, presenting a peak at 47.2 °C (see Fig. 2).

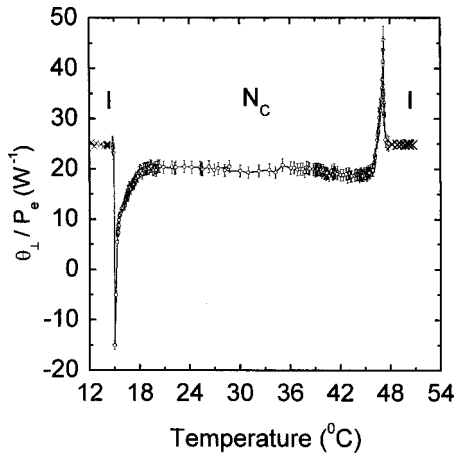


FIG. 2. Normalized probe beam phase shift $\theta_{\perp}/P_e$. Crosses represent θ/P_e in the isotropic phase.

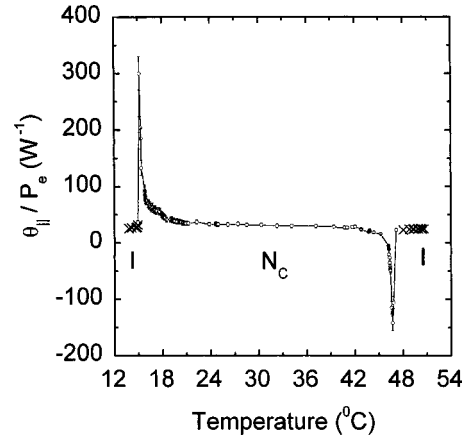


FIG. 3. Normalized probe beam phase shift $\theta_{\parallel}/P_e$. Crosses represent θ/P_e in the isotropic phase.

On the other hand, for the planar geometry, the sign of $\theta_{\parallel}$ does not change in the $I_{\text{re}} \rightarrow N_C$ transition, as one can see in Fig. 3. For this geometry, $\theta_{\parallel}$ presents a peak at 15.2 °C, returning to an almost constant value in the range of the N_C phase. However, near the $N_C \rightarrow I$ phase transition, it decreases and becomes negative between 46.0 and 47.1 °C, reaching a minimum at 46.7 °C (see Fig. 3). This inversion of the $\theta_{\parallel}$ sign is a consequence of a change in $dn_{\parallel}/dT$ from negative to positive and was recently reported [12]. To our knowledge, except for our results reported in Ref. [12], there are no direct measurements of the behavior of dn/dT for lyotropic mixtures in the literature. A final remark on the experimental results is that the absolute values of $\theta_{\parallel}$ are much higher than those for $\theta_{\perp}$ near the phase transitions ($|\theta_{\parallel}| \gg |\theta_{\perp}|$). According to Eq. (2a) this result leads to a variation of $n_{\parallel}$ much higher than the variation of $n_{\perp}$ in the phase transitions, since the anisotropy in the thermal parameters, specifically the thermal conductivity, is small for this system (see Ref. [10]). This variation of $n_{\parallel}$ is in accordance with refractive index measurements for a similar lyotropic system near the $N_C \rightarrow I$ phase transition [7].

Let us now consider Eqs. (7a) and (7b) in the analysis of the $dn_{\perp}/dT$ sign inversion in the $I_{\text{re}} \rightarrow N_C$ transition. Taking the values of $n_{\parallel}$ and $n_{\perp}$ from Ref. [7] one can consider $p_{\parallel} \approx p_{\perp} = p$ and $q_{\parallel} \approx q_{\perp} = q$ [see Eqs. (8a) and (8b)]. Furthermore, $q \approx (p/13) \ll p$. Let us use these approximations and first discuss the birefringence in the nematic phase. Equation (7a) minus Eq. (7b) gives

$$\frac{d(n_{\parallel} - n_{\perp})}{dT} = (p - 3q)(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}). \quad (9)$$

From Figs. 2 and 3, one deduces that $d(n_{\parallel} - n_{\perp})/dT < 0$ around the $I_{\text{re}} \rightarrow N_C$ phase transition. This result is also consistent with optical birefringence measurements performed on the same lyotropic mixture near these phase transitions [19]. Since $(p - 3q) > 0$, one concludes that

$$(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) < 0 \quad \text{in the } I_{\text{re}} \rightarrow N_C \text{ phase transition.} \quad (10a)$$

Conversely, the same analysis gives

$$(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}) > 0 \quad \text{in the } N_C \rightarrow I \text{ phase transition.} \quad (10b)$$

Therefore, going back to Eqs. (7a) and (7b), one concludes that the sign changes of $dn_{\parallel}/dT$ in the $I_{re} \rightarrow N_C$ and of $dn_{\perp}/dT$ in the $N_C \rightarrow I$ transitions are associated with the variation of $\phi_{\parallel}$ and $\phi_{\perp}$. Our experimental results (Figs. 2 and 3) show that $\phi_{\perp}$ values dominate the inversion in the sign of $dn_{\perp}/dT$ occurring in the $I_{re} \rightarrow N_C$ phase transition since $dn_{\perp}/dT$ becomes positive, indicating that $\phi_{\perp}$ prevails over β . In the same way, in the $N_C \rightarrow I$ transition $\phi_{\parallel}$ drives the inversion in the sign of the $dn_{\parallel}/dT$ values. These variations can be connected to some type of change in the micellar structure, such as those observed by x-ray diffraction measurements in a similar lyotropic system presenting a reentrant-isotropic-diskotic-nematic phase transition [20].

To sum up, a detailed study of the temperature derivative of the refractive indices near the reentrant-isotropic-calamitic-nematic phase transition was carried out. The results obtained for the $I_{re} \rightarrow N_C$ phase transition were corre-

lated with those previously reported for the $N_C \rightarrow I$ transition. The temperature coefficient of the electronic polarizability in the vicinity of the reentrant-isotropic-calamitic-nematic phase transition plays a relevant role in producing the sign change of $dn_{\perp}/dT$. The same occurs near the $N_C \rightarrow I$ transition for $dn_{\parallel}/dT$. A possible explanation of the observed behavior of dn/dT is a change in the shape of the micelles in the phase transitions. Furthermore, the observed inversion in dn/dT for both phase transitions ($I_{re} \rightarrow N_C \rightarrow I$) shown in this work may be helpful for investigating, from a microscopic point of view, the influence of the temperature coefficient of the electronic polarizability of these materials over their non-linear optical phenomena.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian agencies FAPESP, CAPES, and CNPq (PADCT) for the financial support of this work.

-
- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1993).
 - [2] Y. Galerne and J. P. Marcerou, *J. Phys. (Paris)* **46**, 589 (1985).
 - [3] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, and M. C. Holmes, *J. Phys. Chem.* **87**, 3991 (1983).
 - [4] L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
 - [5] K. C. Lim and J. T. Ho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **47**, 173 (1978).
 - [6] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals* (Springer, Berlin, 1988).
 - [7] A. V. A. Pinto and A. A. Barbosa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **309**, 45 (1998).
 - [8] Y. Galerne and J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).
 - [9] S. L. Gómez, F. L. S. Guppo, A. M. Figueiredo Neto, T. Kosa, M. Muramatsu, and R. J. Horowicz, *Phys. Rev. E* **59**, 3059 (1999).
 - [10] 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).
 - [11] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana, and M. L. Baesso, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **332**, 3079 (1999).
 - [12] J. R. D. Pereira, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, A. C. Bento, E. C. da Silva, and M. L. Baesso, *Phys. Rev. E* **61**, 5410 (2000).
 - [13] T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **36**, 2987 (1987).
 - [14] S. Jun, R. D. Lowe, and R. D. Snook, *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992).
 - [15] J. Shen, M. L. Baesso, and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75**, 3738 (1994).
 - [16] M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, and L. R. Evangelista, *Braz. J. Phys.* **28**, 359 (1998).
 - [17] M. F. Vuks, *Opt. Spectrosc.* **20**, 644 (1966) [*Opt. Spectrosc.* **20**, 361 (1966)].
 - [18] I. C. Khoo and S. T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 1993).
 - [19] A. M. Ribas, L. R. Evangelista, A. J. Palangana, and E. A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **51**, 5204 (1995).
 - [20] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liebét, *Phys. Rev. A* **31**, 4047 (1985).

Temperature dependence of the coefficient of electronic polarizability in calamitic nematic liquid crystals

J. R. D. Pereira,^{1,2} A. M. Mansanares,² A. J. Palangana,^{1,*} M. L. Baesso,¹ A. A. Barbosa,³ and P. R. G. Fernandes¹

¹*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, PR, Brazil*

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

³*Escola Técnica Federal, Florianópolis, SC, Brazil*

(Received 11 May 2001; revised manuscript received 20 July 2001; published 26 November 2001)

In this report the temperature dependence of the coefficient of electronic polarizability (ϕ_i) is determined by means of the thermal expansion coefficient (β) and ordinary/extraordinary refractive indexes measurements near the calamitic nematic-isotropic phase transition in a lyotropic mixture of sodium decylsulphonate, decanol, and water. These parameters (ϕ_i and β) were related to the extraordinary and ordinary refractive indexes via the temperature derivative of the Vuks's equation. The results showed that near the nematic-isotropic phase transition, the measured value of ϕ_i was found to be about two orders of magnitude smaller than that obtained for thermotropic, showing a remarkable difference in the molecular electronic polarizability strength between lyotropic and thermotropic liquid crystals.

DOI: 10.1103/PhysRevE.64.062701

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

I. INTRODUCTION

The investigation of the optical properties in liquid crystals (LC) is one of the most interesting research topics, not only from the fundamental point of view but also for technological applications [1]. Despite the recent growing interest on lyotropic liquid crystals, the data in the literature regarding the basic physical properties of these systems are scarce. Lyotropic LC are formed by mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually water), under convenient temperature and concentration conditions. The basic units of these systems are anisotropic micelles [2]. In the temperature-concentration phase diagram, two uniaxial and one biaxial nematic phases have been observed [3]. The biaxial nematic phase (N_B) appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. The uniaxial nematic phases have been shown to be prolate (calamitic- N_C) and oblate (discotic- N_D) micellar aggregates dispersed in water [2]. Measurements of the extraordinary ($n_{\parallel}$) and ordinary ($n_{\perp}$) refractive indexes and thermal expansion coefficient (β) as a function of temperature are very important parameters to study the phase transition in liquid crystals. These parameters can be related, via the temperature derivative of the Vuks's equation, with the coefficient of the electronic polarizability (ϕ_i). This coefficient reflects from a microscopic point of view, the nature of the sample molecular polarizability, and is associated with the electronic polarizing power Z/a^2 , where a is the distance between the dipole charges (Z). The determination of ϕ_i values is relevant since it provides information about the non-linear optical response of these systems. To our knowledge, the absolute value of the coefficient of the electronic polarizability in lyotropic liquid crystals has not yet been measured. In this paper we report a method to determine ϕ_i as a

function of the temperature in a lyotropic liquid crystal mixture near the calamitic nematic-isotropic phase transition, using the refractometry and densitometry techniques.

II. FUNDAMENTALS

It is known from the literature that the Vuks's equation relates the microscopic structures of liquid crystal molecules to the index of refraction as follows [4–6]:

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

where n_i stands for $n_{\parallel}(n_{\perp})$, as the extraordinary (ordinary) refractive index, $\langle n^2 \rangle = (n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2)/3$ is the averaged value of the refractive index in the nematic phases, v is the molar volume, and R_i is the molar refractivity. Differentiating Eq. (1) with respect to the temperature, the parameter ϕ_i can be written as follows [7]:

$$\phi_i = \beta + \frac{1}{a_i} \left(\frac{dn_i}{dT} - b_i \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} \right), \quad (2)$$

where $a_i = (n_i^2 - 1)/2n_i$, $b_i = a_i / (\langle n^2 \rangle + 2)$, $\phi_i = 1/R_i (dR_i/dT)$ is the coefficient of the electronic polarizability, and $\beta = 1/v (\partial v / \partial T)_P$ is the thermal expansion coefficient. Equation (2) is the working equation, which will be used in the sequence to determine the coefficient ϕ_i of a lyotropic mixture of sodium decylsulphonate, decanol, and water near the nematic calamitic-isotropic phase transition.

The lyotropic mixture investigated in this report was prepared with the following concentrations in weight percent: sodium decylsulphonate (SDS_{NATE}:37.6), decanol (DeOH:8.0), and water (54.4). The nematic calamitic phase (N_C) upon heating changes to the isotropic (I) phase at 43.5 °C [8]. The thermal expansion coefficient $\beta = -1/\rho (\partial \rho / \partial T)_P$ as a function of temperature was obtained from density experimental data, near the calamitic nematic-

*Email address: palanga@dfi.uem.br

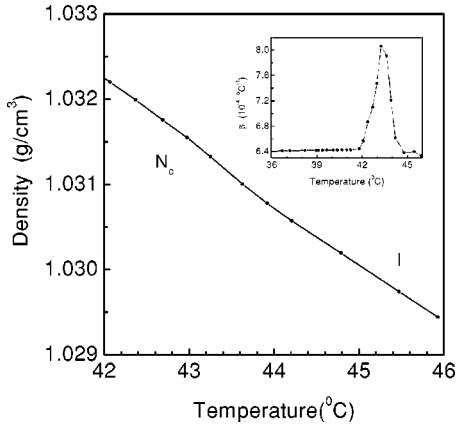


FIG. 1. Density as a function of temperature near the calamitic nematic-isotropic phase transition in the SDS_{NATE} system. The inset shows the thermal-expansion coefficient as a function of temperature near the calamitic nematic-isotropic phase transition in the SDS_{NATE} system.

isotropic phase transition. Density measurements were determined [9] through the oscillation period of a U -shaped tube by means of an Anton Paar instrument consisting of a micro-cell direct memory access (DMA-602HT) and a processing unit (DMA-60). The sample temperature was controlled by a Haake K-20/DC-5 circulating temperature bath. The temperatures of the sample were stable at 0.01 K. The densimeter calibration constant was determined from the known values of the water and the air [10,11]. Special care was taken during the experiments in such a way that no air bubbles were presented in the liquid-crystalline samples. The precision of the densimeter is $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$. For these experiments, the samples were contained in a U -shaped tube with internal diameter of 2 mm. The curve part of the sample tube was electronically stimulated in an undamped harmonic fashion. The direction of oscillation was perpendicular to the plane of the U -shaped sample tube. The U -shaped tube was clamped so that the vibration amplitude was larger in the curved part of the tube. Then, the phase transition temperatures were checked from the bulk of the sample tube by using a polarized light microscope

III. RESULTS AND DISCUSSION

The density and thermal-expansion coefficient as a function of temperature are presented in Fig. 1. It can be observed that the density decreases as the temperature increases. An additional change in the density values can be observed around 43.5°C , where the N_C -isotropic phase transition occurs. The inset of Fig. 1 shows the thermal-expansion coefficient results that were obtained through the derivative of the density values. The results show that temperature range of the phase transition in our sample is of the order 1°C . From optical microscopy measurements, we also observed the same width of the transition. These results indicate a possible coexistence of N_C -isotropic phases at the temperature range where the transition occurs. In fact, this result is not as surprising as it may look at a first glance since

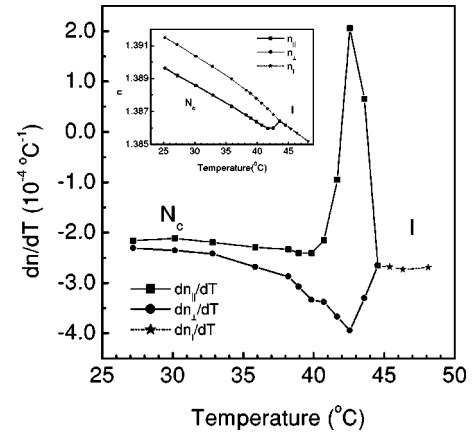


FIG. 2. Temperature derivative of the ordinary and extraordinary refractive indexes vs temperature at calamitic nematic-isotropic phase transition in the SDS_{NATE} system. The inset shows the extraordinary and ordinary refractive indexes [8] vs temperature at calamitic nematic-isotropic phase transition in the SDS_{NATE} system.

the coexistence of phases has also been observed in other lyotropic liquid crystal systems [12–14].

Measurements of the extraordinary ($n_{||}$) and ordinary ($n_{\perp}$) refractive indexes as a function of temperature, near the calamitic nematic-isotropic phase transition, were performed through Abbe refractometer [8] and their respective temperature derivative $dn_{||}/dT$ ($dn_{\perp}/dT$) are shown in Fig. 2. We note that, near the N_C -isotropic phase transition and for the planar configuration, $dn_{||}/dT$ increases from negative values and become positive between 42°C and 43.5°C , returning to a negative value above 43.5°C . This inversion of the $dn_{||}/dT$ sign, was also recently observed [15] by means of a thermal lens technique [16], in another lyotropic mixture of potassium laurate, decanol, and water near the calamitic nematic-isotropic phase transition. This effect was attributed to an increase of the electronic polarizability due to a change in the micelle shape near this phase transition.

In order to further explore the dn/dT data shown in Fig. 2, we have used Eq. (2) to determine the temperature dependence of the ϕ_i values near the N_C -isotropic phase transition. The obtained results are shown in Fig. 3. We should remark that the order of magnitude of ϕ_i determined in this report for lyotropic LC is the same as that obtained for water by Colcombe *et al.* [17]. For the planar (homeotropic) geometry, one may note a well-defined peak in the $\phi_{||}(\phi_{\perp})$ values at the calamitic nematic-isotropic phase transition, where in absolute values $\phi_{||} > \phi_{\perp}$. This increase in the $\phi_{||}$ values in the long axis of the micelles, near the N_C -isotropic phase transition, agrees with the observation that in the nematic-isotropic phase transition, in thermotropic liquid crystals, the electronic polarizability is greatly enhanced on the axis parallel to the director [5,18]. As ϕ_i is related with the electronic polarizing power Z/a^2 , a decrease in the ratio Z/a^2 means a decrease in the atomic group size, producing a consequent increase in the value of these polarizing groups [15], near the nematic-isotropic phase transition as compared to the nematic and isotropic phases. In this sense, in [5,19] the

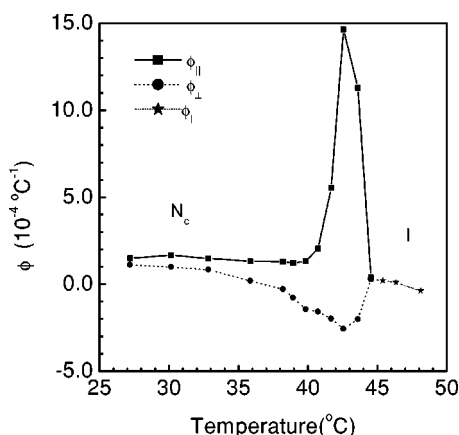


FIG. 3. Coefficient of the electronic polarizability vs temperature at calamitic nematic-isotropic phase transition in the SDS_{NATE} system.

thermal expansion coefficient and ordinary and extraordinary refractive indexes have been measured as a function of the temperature, for the nematic thermotropic-MBBA. From these experimental data, it is possible to obtain, via Eq. (2), the coefficient of the electronic polarizability ϕ_i in the vicinity of the nematic-isotropic phase transition, shown in Fig. 4. On the other hand, in the range of the nematic phase, the ratio $\phi_{\parallel}/\phi_{\perp}$ is approximately the same, for both lyotropic and thermotropic systems studied in this report. However, the magnitude of the coefficient of the electronic polarizability ϕ_i , at nematic-isotropic phase transition in thermotropic is about 10^2 times higher than the ϕ_i values measured at the calamitic nematic-isotropic phase transition in lyotropic. This is a fundamental result and shows clearly the difference between the two systems in terms of the strength of their molecular electronic polarizability. It is important to remember that the thermotropic liquid crystals differ from the micellar systems as the lyotropics, which are complex structures consisting of mixtures of amphiphilic molecules and a solvent.

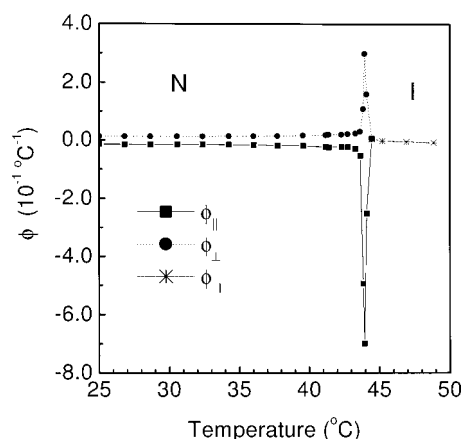


FIG. 4. Coefficient of the electronic polarizability vs temperature at nematic-isotropic phase transition in the MBBA system.

To sum up, we have developed a method to measure the temperature dependence of the coefficient of the electronic polarizability of a lyotropic calamitic nematic phase. This coefficient reveals the strength of the molecular polarizability of this system. The method uses the Vuks's equation that relates the thermal expansion coefficient and ordinary and extraordinary refractive indexes. We have shown that the order of magnitude of ϕ_i in nematic thermotropic is two times larger than that of the nematic lyotropic. Finally, considering that the optical and orientational properties of lyotropics are greatly modified when a small amount of ferrofluid is introduced into its composition, our results indicate that the experimental procedure adopted in this report may be useful to investigate this ferronematic system. Additional experiments, in this way, with other micellar systems are in progress.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, FAPESP, and CNPq (PADCT) for the financial support of this work. Many thanks are due to L. R. Evangelista (Brazil) for valuable discussions.

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [2] Y. Hendriks, J. Charvolin, M. Rawiso, and M. C. Holmes, *J. Phys. C* **87**, 3991 (1983).
- [3] L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- [4] S. Tson Wu, *Phys. Rev. A* **33**, 1270 (1986).
- [5] G. Vertogen and W. H. de Jeu, in *Thermotropic Liquid Crystals: Fundamentals*, Springer Series in Chemical Physics Vol. 45 (Springer, Berlin, 1988).
- [6] R. Evans, *Adv. Phys.* **28**, 143 (1979).
- [7] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana, and M. L. Baesso, *Phys. Rev. E* **64**, 012, 701 (2001).
- [8] A. V. A. Pinto and A. A. Barbosa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **309**, 45 (1998).
- [9] A. A. Barbosa, Ph.D. thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, Brazil, (1995).
- [10] G. S. J. Kell, *Chem. Eng. Data Ser.* **12**, 66 (1997).
- [11] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 51st ed. (Chemical Rubber, Cleveland, 1971).
- [12] F. Y. Fujiwara and L. W. Reeves, *J. Phys. Chem.* **84**, 653 (1980).
- [13] N. Boden, S. A. Corne, and K. W. Jolley, *J. Phys. C* **91**, 4092 (1987).
- [14] T. Kroin, A. J. Palangana, and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **39**, 5373 (1989).
- [15] J. R. D. Pereira, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, A. C. Bento, E. C. da Silva, and M. L. Baesso, *Phys. Rev. E* **61**, 5410 (2000).
- [16] 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).
- [17] S. M. Colcombe, R. D. Lowe, and R. D. Snook, *Anal. Chim. Acta* **356**, 277 (1997).
- [18] G. Ayton and G. N. Patey, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 239 (1996).
- [19] A. A. Barbosa and A. J. Palangana, *Phys. Rev. E* **56**, 2295 (1997).