

# Capítulo 5 – Cristal Líquido Colestérico

## 5.1 Introdução

A fase cristal líquida colestérica aparece em compostos orgânicos que consistem de moléculas alongadas e sem simetria de inversão. Os representantes típicos desse compostos são os derivados do colesterol. Portanto, cristais líquidos quiral nemáticos são geralmente chamados de cristais líquidos colestéricos (CLCs), entretanto, o nome quiral nemático é mais correto. A estrutura colestérica ocorre não somente em compostos quirais puros, mas também em misturas de nemáticos não quiral com quirais.

A hélice dos cristais líquidos colestéricos pode ser polarizada à esquerda ou à direita, dependendo apenas da configuração das moléculas. Em algumas misturas, uma inversão no sinal da hélice é observada quando a temperatura ou concentração dos componentes sofre uma variação.

As propriedades únicas dos cristais líquidos colestéricos foram reconhecidas por Reinitzer e Lehmann [33] quando realizavam suas primeiras investigações que culminaram na descoberta do estado cristal-líquido. Quando luz branca incide no cristal líquido colestérico ocorre o fenômeno de reflexão seletiva. Luz circularmente polarizada que incide normalmente no cristal líquido colestérico é fortemente refletida; uma componente é quase que totalmente refletida enquanto que a outra atravessa quase que sem nenhuma mudança. Os comprimentos de ondas refletidos variam com o ângulo de incidência de acordo com a Lei de Bragg.

A estrutura helicoidal dos colestéricos afeta a propagação da luz de forma diferente que os cristais líquidos nemáticos. Vários fenômenos ópticos podem ocorrer nos cristais líquidos, devido a isto, é necessário entender a propagação da luz neste meio.

Neste capítulo iremos apresentar primeiramente a forma em que os cristais líquidos podem ser ancorados numa superfície. Em seguida, será feita uma revisão sobre a forma de propagação da luz em colestéricos, as propriedades ópticas que este tipo de material apresenta e suas aplicações em sensoriamento e na construção de laser sem espelhos. Além disso, apresentaremos um método de se medir o passo da estrutura periódica do colestérico que não necessita do conhecimento prévio dos valores dos índices de refração extraordinário e ordinário.

## 5.2 Tipos de Ancoramento

As paredes de uma célula contendo um cristal líquido podem ter uma profunda influência na orientação do director. Existem três tipos básicos de orientação das moléculas com relação ao substrato: homeotrópico, planar ou homogêneo e inclinado. O alinhamento homeotrópico é caracterizado por uma orientação do director perpendicular a superfície do substrato. Em amostras alinhadas de forma planar ou homogênea, a orientação do director é uniformemente paralela ao substrato. O director também pode estar inclinado com respeito aos planos do substrato, sendo um caso intermediário entre os alinhamentos homeotrópico e homogêneo. A Fig. 5.1 mostra as formas de alinhamentos para os cristais líquidos nemáticos.

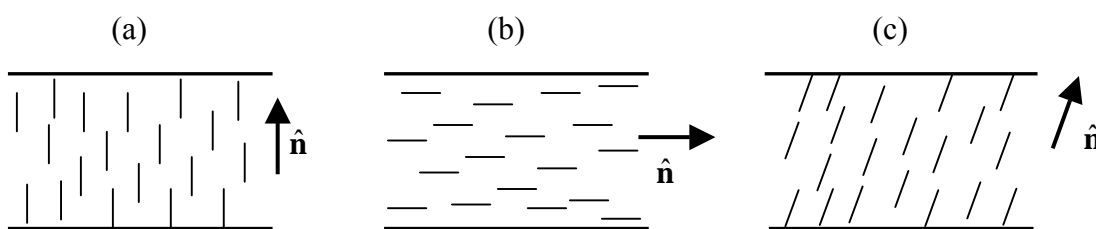


Fig. 5.1. Representação esquemática do alinhamento (a) homeotrópico, (b) homogêneo, e (c) inclinado da fase nemática.

Esses processos de alinhamento são utilizados para todos os tipos de cristais líquidos. Dependendo da aplicação das células de cristal líquido, um ou outro tipo de alinhamento se faz necessário.

Amostras com alinhamento planar ou homogêneo podem ser obtidas através de um tratamento mecânico ou modificação química do substrato. O método freqüentemente aplicado é o processo de fricção (*rubbing*) dos substratos revestidos com um polímero em uma única direção o que gera uma direção preferencial na superfície do substrato.

### 5.3 Propagação da Luz nos Colestéricos

Antes de introduzirmos as equações de onda, é necessário entender a formação da estrutura helicoidal, característica dos cristais líquidos colestéricos, em uma célula de vidro. Em um estado ideal, onde não há defeitos, o director  $\hat{n}$  varia no espaço de acordo com:

$$\hat{n} = \cos \theta \hat{i} + \sin \theta \hat{j} \quad (5.1)$$

onde  $\theta = q_0 z + \text{constante}$ ,  $q_0$  o número de onda dado por  $q_0 = 2\pi/p$ , sendo  $p$  o passo da hélice e estando o eixo da hélice ao longo de  $z$ . Quando o alinhamento do cristal líquido é feito de modo a se obter um textura planar ou textura de Grandjean, a hélice irá se ajustar de forma que o passo da hélice seja suavizado entre os substratos. Se  $q_0$  é positivo e as componentes do eixo escolhido ( $xyz$ ) obedecem a regra da mão direita, a hélice do colestérico terá uma polarização à direita. No entanto, se  $q_0$  for negativo, a hélice terá uma polarização à esquerda.

Os princípios da óptica são baseados nas equações de Maxwell. Estas reúnem todas as leis da eletricidade e do magnetismo em quatro equações, que foram apresentadas no Capítulo 2. É a partir delas são descritas as interações dos campos elétricos e magnéticos, e também a propagação de ondas resultantes destas interações.

Considerando a propagação da luz em cristais líquidos [34] podemos escrever as seguintes equações:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (5.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (5.3)$$

onde  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{B}$  são os campos elétricos e magnéticos e os campos de deslocamento elétrico e magnético, respectivamente [6]. Para cristais líquidos podemos também escrever:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (5.4)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (5.5)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo e  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica. Utilizando as equações acima obtemos que:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) = \frac{\varepsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (5.6)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz sendo definida por  $c = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1/2}$ . Tomando o referencial do laboratório podemos escrever as seguintes relações:

$$\hat{\eta} = \cos(q_0 z) \hat{i} + \sin(q_0 z) \hat{j} \quad (5.7)$$

$$\hat{\phi} = -\sin(q_0 z) \hat{i} + \cos(q_0 z) \hat{j} \quad (5.8)$$

onde  $q_0 = 2\pi/p$ ,  $p$  é o passo da hélice do colestérico. Utilizando estas coordenadas podemos escrever  $\varepsilon_r$  numa matriz diagonal dada por:

$$\varepsilon_r = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

onde  $\varepsilon_{\parallel}$  e  $\varepsilon_{\perp}$  são as componentes paralela e perpendicular de  $\varepsilon_r$ , respectivamente.

Vamos considerar a propagação da onda eletromagnética com frequência  $\omega$  ao longo do eixo  $z$ , sendo esta a direção do eixo da estrutura periódica do cristal líquido colestérico com uma hélice polarizada à direita. Considerando o campo elétrico no plano  $x$ - $y$ , podemos escrever:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(z) e^{i(\omega t - kz)} \quad (5.10)$$

Levando em conta que  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ , podemos reescrever a equação 5.6 como:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (5.11)$$

lembrando que  $c$  é a velocidade da luz sendo definida por  $c = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1/2}$ . Substituindo a equação 5.10 na equação 5.11, obtemos:

$$\mathbf{E}''(z) - 2ik\mathbf{E}'(z) - k^2\mathbf{E}(z) = -\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r \mathbf{E}(z) \quad (5.12)$$

Entretanto, podemos escrever  $\mathbf{E}(z)$  em termos das componentes  $\hat{\eta}$  e  $\hat{\phi}$ . Obtemos então que:

$$\mathbf{E}(z) = E_{\parallel} \hat{\eta} + E_{\perp} \hat{\phi} \quad (5.13)$$

sendo que as componentes paralela ( $E_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $E_{\perp}$ ) do campo elétrico são constantes. A partir de simples derivações, podemos determinar as derivadas das componentes  $\hat{\eta}$  e  $\hat{\phi}$ ,  $\hat{\eta}' = q_0 \hat{\phi}$ ,  $\hat{\eta}'' = -q_0^2 \hat{\eta}$ ,  $\hat{\phi}' = -q_0 \hat{\eta}$  e  $\hat{\phi}'' = -q_0^2 \hat{\phi}$ , e aplicando estas relações na equação 5.12, obtemos:

$$\left(-q_0^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\parallel} - k^2\right) E_{\parallel} = -2ikq_0 E_{\perp} \quad (5.14)$$

$$\left(-q_0^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\perp} - k^2\right) E_{\perp} = +2ikq_0 E_{\parallel} \quad (5.15)$$

onde  $k = 2\pi n/\lambda_0$ , sendo  $\lambda_0$  o comprimento de onda da luz no vácuo,  $n$  é o índice de refração efetivo do meio, além disso, podemos notar que  $\omega/c = 2\pi/\lambda_0$ . A fim de facilitar nossa análise, iremos definir a grandeza adimensional  $\alpha = \lambda_0/p$ , lembrando que  $p = 2\pi/q_0$ . Desta forma, as equações 5.14 e 5.15 podem ser expressas como:

$$(\alpha^2 - \varepsilon_{\parallel} + n^2) E_{\parallel} = +2in\alpha E_{\perp} \quad (5.16)$$

$$(\alpha^2 - \varepsilon_{\perp} + n^2) E_{\perp} = -2in\alpha E_{\parallel} \quad (5.17)$$

Através destas duas equações é possível depois de alguma álgebra determinar que:

$$n^2 = \bar{\varepsilon} + \alpha^2 \pm \sqrt{\delta^2 + 4\bar{\varepsilon}\alpha^2} \quad (5.18)$$

onde  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp})/2$  é a média da constante dielétrica, e  $\delta = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})/2$  é a anisotropia dielétrica. A Fig. 5.2 mostra o gráfico de  $n^2$  versus  $\alpha = \lambda_0/p$  obtido para  $\varepsilon_{\parallel} = 3$  e  $\varepsilon_{\perp} = 2$ .

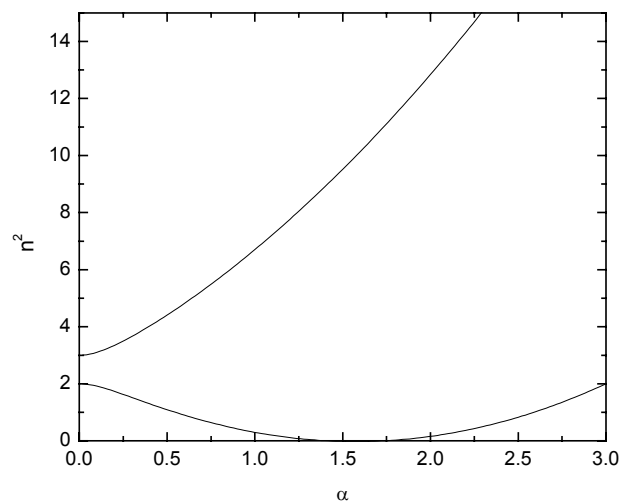


Fig. 5.2. Gráfico de  $n^2$  versus  $\alpha$  para  $\varepsilon_{\parallel} = 3$  e  $\varepsilon_{\perp} = 2$ .

Vamos expressar os valores de  $n$  da equação 5.18 como  $n_+$  e  $n_-$ . Se  $\alpha \approx 0$ , podemos determinar os índices de refração  $n_+$  e  $n_-$ , dados por:

$$n_+^2 = \varepsilon_{\parallel} + \alpha^2(1 + 2\bar{\varepsilon}/\delta) \quad (5.19)$$

$$n_-^2 = \varepsilon_{\perp} + \alpha^2(1 - 2\bar{\varepsilon}/\delta) \quad (5.20)$$

Para  $\alpha = 0$ ,  $n_+ = (\varepsilon_{\parallel})^{1/2}$  e  $n_- = (\varepsilon_{\perp})^{1/2}$ , e a partir das equações 5.16 e 5.17, podemos ver que os automodos correspondem a duas ondas planas polarizadas, uma sendo paralelo a  $\hat{\eta}$  e o outro a  $\hat{\phi}$ . Se o passo da hélice do cristal líquido colestérico for maior que o comprimento de onda,  $\alpha$  será muito pequeno ( $\alpha \ll 1$ ), teremos que:

$$\sqrt{\varepsilon_{\parallel}} E_{\parallel}^+ \approx +i \frac{\delta}{\alpha} E_{\perp}^+ \quad (5.21)$$

$$\sqrt{\varepsilon_{\perp}} E_{\perp}^- \approx +i \frac{\delta}{\alpha} E_{\parallel}^- \quad (5.22)$$

sendo os automodos de duas ondas polarizadas elipticamente. Através da relação do campo elétrico para as componentes  $\hat{\eta}$  e  $\hat{\phi}$  dada por:

$$\mathbf{E} = (E_{\parallel} \hat{\eta} + E_{\perp} \hat{\phi}) e^{i(\omega t - kz)} \quad (5.23)$$

podemos escrever explicitamente:

$$\mathbf{E}^+ = E_{\parallel}^+ \left[ \hat{\eta} \cos(\omega t - kz) + \frac{\alpha \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}}{\delta} \hat{\phi} \sin(\omega t - kz) \right] \quad (5.24)$$

$$\mathbf{E}^- = E_{\perp}^- \left[ \frac{\alpha \sqrt{\varepsilon_{\perp}}}{\delta} \hat{\eta} \sin(\omega t - kz) + \hat{\phi} \cos(\omega t - kz) \right] \quad (5.25)$$

$\mathbf{E}^+$  corresponde a uma onda circularmente polarizada à esquerda, isto é, contrária a hélice do cristal líquido, enquanto,  $\mathbf{E}^-$  corresponde a uma onda circularmente polarizada à direita.

É interessante observar o comportamento da luz próximo da região onde  $n^2$  se torna imaginário, uma vez que valores de  $n$  imaginário significa que não ocorre propagação da luz, desta forma a luz é refletida nesta região. As bordas da banda reflexão são obtidas quando  $n^2_- = 0$ . Desta forma, através da relação abaixo:

$$n^2_- = \bar{\epsilon} + \alpha^2 - \sqrt{\delta^2 + 4\bar{\epsilon}\alpha^2} \quad (5.26)$$

obtemos que  $\alpha = (\epsilon_{\perp})^{1/2}$  e  $\alpha = (\epsilon_{\parallel})^{1/2}$ , correspondendo aos índices de refração ordinário e extraordinário, respectivamente. Desta forma, utilizando o fato de que  $\alpha = \lambda_0/p$ , temos que a reflexão ocorre no seguinte intervalo:

$$pn_o < \lambda_0 < pn_e \quad (5.27)$$

Nas bordas da banda de reflexão ( $n_- = 0$ ), a equação 5.17 é automaticamente satisfeita, se  $\alpha = (\epsilon_{\perp})^{1/2}$ , enquanto que na equação 5.16 temos que  $E_{\parallel}^- = 0$ . Desde de que  $k = 2\pi n/\lambda_0$ , a solução é dada por:

$$\mathbf{E} = E_{\perp}^- \hat{\phi} e^{i\omega t} \quad (5.28)$$

sendo um campo paralelo a direção  $\hat{\phi}$  e que oscila no tempo, porém é um modo não propagante. Para o mesmo valor de  $\alpha$ , podemos obter que  $n_+ = \epsilon_{\parallel} + 3\epsilon_{\perp}$ , desta forma podemos obter uma relação para  $E_{\perp}^+$  e encontrar a seguinte solução:

$$\mathbf{E}^+ = E_{\parallel}^+ \left[ \hat{\eta} \cos(\omega t - k z) + 2 \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel} + 3\epsilon_{\perp}}} \hat{\phi} \sin(\omega t - k z) \right] \quad (5.29)$$



que corresponde a uma onda incidente circularmente polarizada à esquerda oposta a estrutura periódica do colestérico.

Pode-se também encontrar a solução para o caso em que  $\alpha = (\varepsilon_{\parallel})^{1/2}$ . Neste caso, a equação 5.16 é satisfeita, enquanto que a equação 5.15 fornece  $E_{\perp}^{-} = 0$ . Desta forma, temos uma solução dada por:

$$\mathbf{E}^{-} = E_{\parallel}^{-} \hat{\eta} e^{i\omega t} \quad (5.30)$$

que corresponde a uma onda não-propagante paralela a  $\hat{\eta}$  e que oscila no tempo. Para  $\alpha = (\varepsilon_{\parallel})^{1/2}$ , podemos obter que  $n_{+} = 3\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}$ , desta forma podemos encontrar uma relação para  $E_{\perp}^{+}$  dada por:

$$\mathbf{E}^{+} = E_{\perp}^{+} \left[ -2 \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}}{3\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}}} \hat{\eta} \sin(\omega t - k z) + \hat{\phi} \cos(\omega t - k z) \right] \quad (5.31)$$

Esta solução representa uma onda polarizada circularmente à esquerda, novamente de forma contrária a hélice do cristal líquido colestérico.

O último caso a ser visto na propagação de uma onda eletromagnética nos colestéricos é o caso do passo da hélice ser muito menor que o comprimento da onda da luz, isto significa fazer  $\alpha \gg \bar{\varepsilon}$ , sendo assim podemos obter que:

$$n^2 \approx (\sqrt{\bar{\varepsilon}} \pm \alpha)^2 \quad (5.32)$$

Determinando inicialmente a solução para o caso em que:

$$n_{+} = \sqrt{\bar{\varepsilon}} + \alpha \quad (5.33)$$

é possível determinar que  $E_{\parallel} \approx i E_{\perp}$  e conseqüentemente podemos obter uma relação para a onda eletromagnética que será dada por:

$$\mathbf{E}^+ = E_{\perp} \left[ -\hat{\eta} \sin(\omega t - k z) + \hat{\phi} \cos(\omega t - k z) \right] \quad (5.34)$$

e corresponde a uma onda circularmente polarizada à esquerda, com um vetor de onda igual a:

$$k_+ = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon}}{\lambda_0} + \frac{2\pi \alpha}{\lambda_0} = k_A + q \quad (5.35)$$

Substituindo o vetor de onda encontrado na equação para o campo elétrico nas coordenadas do laboratório, teremos:

$$\mathbf{E}^+ = E_{\perp} \left[ -\hat{i} \sin(\omega t - k_A z) + \hat{j} \cos(\omega t - k_A z) \right] \quad (5.36)$$

Esta é uma onda polarizada circularmente com uma velocidade de propagação igual a  $c / \sqrt{\epsilon}$  que independe do passo da hélice do cristal líquido colestérico.

Similarmente, podemos determinar a solução da propagação da onda para o caso de:

$$n_- = \sqrt{\epsilon} - \alpha \quad (5.37)$$

entretanto, vale lembrar que  $n_- < 0$ . Através da equação 5.17, pode-se determinar que  $E_{\perp} = i E_{\parallel}$  e consequentemente podemos escrever:

$$\mathbf{E}^- = E_{\parallel} \left[ \hat{\eta} \cos(\omega t - k z) - \hat{\phi} \sin(\omega t - k z) \right] \quad (5.38)$$

sendo o campo elétrico de uma onda circularmente polarizada à esquerda desde de que  $k < 0$ ;

$$k_- = \frac{2\pi\sqrt{\epsilon}}{\lambda_0} - \frac{2\pi\alpha}{\lambda_0} = k_A - q \quad (5.39)$$

Substituindo esta relação de  $k_-$  e escrevendo o campo no referencial do laboratório, obtemos:

$$\mathbf{E}^- = E_{\parallel} \left[ \hat{i} \cos(\omega t - k_A z) - \hat{j} \sin(\omega t - k_A z) \right] \quad (5.40)$$

Os modos normais nas equações 5.36 e 5.40 são ondas polarizadas à direita e à esquerda, respectivamente, no referencial do laboratório. Estas viajam com uma velocidade igual a  $c/\sqrt{\epsilon}$  e independem do passo da hélice. Estas ondas podem ser combinadas de forma a se obter uma onda plana.

No caso em que o passo é muito menor que o comprimento da onda da luz ( $\alpha \gg 1$ ), a luz vê essencialmente um meio isotrópico com uma constante dielétrica igual a  $\bar{\epsilon}$ , pois a onda propagante não sofre nenhuma reflexão devido a estrutura periódica do cristal líquido.

#### 5.4 Dependência do Índice de Refração com a Temperatura

Nesta seção iremos descrever a dependência do índice de refração dos cristais líquidos com a temperatura. Para isto, iremos considerar inicialmente a interação entre duas moléculas de cristal líquido, com forma de bastão, a fim de determinar a energia de interação do sistema. Em seguida, determinaremos a dependência do parâmetro de ordem  $S$  em função da temperatura utilizando a relação encontrada para a energia de interação das moléculas do cristal líquido.

O índice de refração dos cristais líquidos dependem do parâmetro de ordem  $S$ . Uma vez que a dependência do parâmetro de ordem  $S$  com a temperatura é conhecida, podemos, conseqüentemente, determinar a dependência do índice de refração com a temperatura.

Considere que o cristal líquido é composto por moléculas tipo bastão e que (i) a função distribuição orientacional é cilíndricamente simétrica sobre o eixo de orientação do director  $\hat{n}$  e (ii) as direções  $\hat{n}$  e  $-\hat{n}$  são equivalentes. Devido às essas duas propriedades de simetria (cilíndrica e de inversão), a maneira simples de definir o grau de alinhamento das moléculas é dado pelo parâmetro ordem  $S$ , que foi introduzido pela primeira vez por Tsvetkov [35]. O parâmetro de ordem  $S$  é definido como:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (5.41)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de entre o eixo longo da molécula e a direção do director  $\hat{n}$ . Para um perfeito alinhamento das moléculas  $S = 1$ , enquanto para uma orientação aleatória das moléculas  $S = 0$ . Na fase nemática,  $S$  possui um valor intermediário entre 0 e 1 que depende da temperatura [35].

Estamos inicialmente interessados em calcular a energia de interação das moléculas do tipo bastão utilizando a interação de London-Van der Waals. Primeiramente, vamos considerar o trabalho que deve ser realizado para criar um momento de dipolo em uma molécula 1 devido à presença de uma outra molécula 2. Quando a molécula 1 tem um momento de dipolo ( $\mu_1 = \mu_1 \mathbf{l}_1$ ), este momento dará origem a um campo elétrico ( $E_1$ ) em um ponto  $r$  do espaço a partir do centro da molécula 1 dado por:

$$E_1(r) = \mu_1 \frac{3(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - \mathbf{l}_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (5.42)$$

onde  $\mathbf{l}_1$  é o vetor unitário na direção do eixo maior da molécula 1 e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo.

A molécula 2, posicionada em um ponto  $r$  do espaço terá um momento de dipolo induzido ( $\mu_2$ ) devido ao campo elétrico produzido pela molécula 1, sendo este dado por:

$$\boldsymbol{\mu}_2 = \mu_2 \mathbf{l}_2 = \alpha(\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{l}_2)\mathbf{l}_2 \quad (5.43)$$

onde  $\mathbf{l}_2$  é o vetor unitário na direção do eixo maior da molécula 2 e  $\alpha$  é a polarizabilidade molecular ao longo do eixo maior da molécula do cristal líquido ( $\alpha \approx 10^{-41} \text{C.m}^2$ ). O momento de dipolo induzido na molécula 2 irá gerar um campo elétrico  $E_2$  que será percebido pela molécula 1. O campo elétrico  $E_2$  é dado por:

$$E_2(r) = \mu_2 \frac{3(\mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - \mathbf{l}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (5.44)$$

O trabalho necessário para criar um dipolo na molécula 1 devido à presença da molécula 2, isto é, a energia de interação ( $\varepsilon$ ) das duas moléculas devido à presença de um momento de dipolo ( $\boldsymbol{\mu}_1 = \mu_1 \mathbf{l}_1$ ) é dada por:

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_1 \cdot E_2 \quad (5.45)$$

Utilizando as equações 5.42 - 5.45, podemos reescrever a energia de interação da molécula 1 da seguinte forma:

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \frac{\alpha \mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \{3(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{r}) - (\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2)\}^2 \quad (5.46)$$

A magnitude de  $\mu_1$  depende somente da frequência  $\nu$  característica do sistema, isto é, se existir outra molécula no sistema, apenas a frequência será ligeiramente alterada. Sendo assim, podemos escrever a seguinte relação:

$$\mu^2 = \alpha h \nu \quad (5.47)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ).

De forma similar, temos que considerar que a molécula 2 também possui um momento de dipolo ( $\boldsymbol{\mu}_2 = \mu_2 \mathbf{l}_2$ ), desta forma a energia total produzida pelas moléculas 1 e 2 será dada por:

$$\varepsilon_{12} = -\frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \left\{ 3(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{r}) - (\mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_2) \right\}^2 \quad (5.48)$$

Entretanto, se as moléculas 1 e 2 são perpendiculares,  $\varepsilon_{12}$  será igual a zero ( $\varepsilon_{12} = 0$ ), caso contrário, a energia será negativa ( $\varepsilon_{12} < 0$ ).

O torque da molécula 1 é dado por  $\tau = \Delta\varepsilon_{12}/\Delta\mathbf{l}_1$ ; sugerindo que toda a energia  $\varepsilon_{12}$  deve ser atribuída a molécula 1. Isso irá fornecer uma correção para o torque, entretanto, havendo uma dupla contagem na energia, uma vez que  $\varepsilon_{12}$  é a energia total produzida pelas moléculas 1 e 2. Desta forma, temos que considerar:

$$\varepsilon_{1(\text{devido a molec. 2})} = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2} \langle \varepsilon_{12} \rangle \quad (5.49)$$

O primeiro termo é uma função das coordenadas cilíndricas, enquanto, o segundo termo é uma constante que irá assegurar que a energia média por partícula é igual a metade da energia média para um par de partículas, isto é:

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{1}{2} \langle \varepsilon_{12} \rangle \quad (5.50)$$

Vamos calcular agora a energia média da molécula 1 com orientação  $\mathbf{l}_1$  devido às demais partículas presentes no sistema.

$$\varepsilon_1 = \int \varepsilon_{12} \rho d^3\mathbf{r} P(\mathbf{l}_2) d\Omega_2 - \frac{1}{2} \int \varepsilon_{12} \rho d^3\mathbf{r} P(\mathbf{l}_2) d\Omega_2 P(\mathbf{l}_1) d\Omega_1 \quad (5.51)$$

onde  $d\Omega_1$  e  $d\Omega_2$  são os ângulos sólidos ( $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ ) para as moléculas 1 e 2 em torno das direções  $\theta$  e  $\phi$ , respectivamente, e  $\rho$  é a densidade de moléculas. Utilizando a expressão 5.48 e levando em conta que  $d^3r = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$  podemos integrar o primeiro termo da equação 5.51 ( $I_1$ ) sobre  $r$ . Desta forma obtemos que:

$$I_1 = -\frac{h\nu\alpha^2\rho}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{3r_0^3} \int \left\{ 3(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{r}) - (\mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_2)^2 \right\} \sin\theta_r d\theta_r d\phi_r P(\mathbf{l}_2) d\Omega_2 \quad (5.52)$$

onde  $r_0$  é a distância entre a molécula 1 e a mais próxima, sendo desprezado a dependência da orientação. Para resolver a integral em  $\theta$  e  $\phi$ , vamos considerar que o resultado deve ser um escalar dado por:  $a + b (\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2)^2$ , onde  $a$  e  $b$  são constantes. Considerando o caso em que as moléculas são perpendiculares ( $\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2 = 0$ ), podemos obter que  $a = 12\pi/5$ . No caso das moléculas serem paralelas ( $\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2 = 1$ ), podemos determinar  $b = 4\pi/5$ . A quantidade  $\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2$  é igual a  $\cos\theta_{12}$ , onde  $\theta_{12}$  é o ângulo entre os eixos de simetria das moléculas 1 e 2. Utilizando os polinômios de Legendre ( $P_n$ ) podemos escrever:

$$(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2)^2 = \frac{2}{3} P_2(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2) + \frac{1}{3} \quad (5.53)$$

onde  $P_2$  é o polinômio de Legendre de segunda ordem. Desta forma, a equação 5.52 pode ser escrita da seguinte forma:

$$I_1 = -\frac{h\nu\alpha^2\rho}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{8\pi}{45r_0^3} \int P_2(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2) P(\mathbf{l}_2) d\Omega_2 \quad (5.54)$$

onde  $d\Omega_2 = \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2$ . Podemos escrever a equação 5.54 como:

$$I_1 = -\rho U \int P_2(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2) P(\mathbf{l}_2) d\Omega_2 \quad (5.55)$$

onde  $U$  é dado por:

$$U = \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{8\pi}{45r_0^3} \quad (5.56)$$

Para avaliar a integral  $I_1$  é necessário utilizar o seguinte teorema dos harmônicos esféricos:

$$P_n(\cos\theta_{12}) = P_n(\cos\theta_1)P_n(\cos\theta_2) + 2\sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos\theta_1)P_n^m(\cos\theta_2)\cos(m(\phi_1 - \phi_2)) \quad (5.57)$$

Se o sistema é uniaxial e o sistema de coordenadas é escolhido de tal forma que o eixo de simetria está ao longo do eixo  $z$  (direção do director), temos que  $P(\mathbf{l}_2) = P(\cos\theta_2)$  e a integral sobre  $\cos[m(\phi_1 - \phi_2)] = 0$ . Desta forma, podemos obter a seguinte relação:

$$\int P_2(\cos\theta_2)P(\cos\theta_2)\sin\theta_2 d\theta_2 = \langle P_2(\cos\theta_2) \rangle = S \quad (5.58)$$

Considerando a relação acima, obtemos a seguinte expressão para  $I_1$ :

$$I_1 = -\rho USP_2(\cos\theta_1) \quad (5.59)$$

A segunda parte da equação 5.51 pode ser obtida de forma similar a primeira parte. Desta forma, a energia média para uma molécula é igual a:

$$\varepsilon = -U\rho SP_2(\cos\theta) + \frac{1}{2}U\rho S^2 \quad (5.60)$$

Essa equação é o potencial de Maier-Saupe sendo uma função da orientação para moléculas com simetria cilíndrica. Esse potencial fornece a energia da total do sistema em função do parâmetro de ordem  $S$  do cristal líquido.



Com a finalidade de encontrar uma relação do parâmetro de ordem  $S$  em função da temperatura ( $T$ ) vamos analisar a densidade de energia livre do sistema. A energia livre  $F$  é dada por  $F = -k_B T \ln Q$  onde  $Q$  é a função de partição para um sistema com  $N$  moléculas sendo dada por  $Q = (N!)^{-1} q^N$  [35]. Desta forma, podemos escrever  $F$  da seguinte forma:

$$F \cong N k_B T \ln \frac{q}{N} = -N k_B T \ln \frac{V}{N} \int e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\Omega \quad (5.61)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $k_B = 1.3805 \times 10^{-23}$  J/K),  $N$  é o número de moléculas no volume  $V$  e  $T$  a temperatura. Utilizando a equação 5.60 e escrevendo a densidade de energia livre ( $f = F/V$ ), obtemos:

$$f(S) = \frac{1}{2} \rho^2 U S^2 - \rho k_B T \ln \int e^{-\frac{\rho U S P_2(\cos \theta)}{k_B T}} d\Omega \quad (5.62)$$

Para determinar o parâmetro de ordem  $S$  temos que minimizar a densidade de energia, isto é,  $\partial f / \partial S = 0$ . Desta forma, obtemos que:

$$S = \frac{\int P_2(\cos \theta) \cdot e^{-\frac{\rho U S P_2(\cos \theta)}{k_B T}} d\Omega}{\int e^{-\frac{\rho U S P_2(\cos \theta)}{k_B T}} d\Omega} \quad (5.63)$$

sendo esta uma equação auto-consistente para o parâmetro de ordem  $S$ . Para altas temperaturas, existirá uma solução isotrópica (fase isotrópica), enquanto que para baixas temperaturas, haverá duas soluções, uma delas estável.

A fim de determinar a dependência do parâmetro de ordem  $S$  com a temperatura um programa computacional foi desenvolvido por mim em MatLab (Anexo 1). O programa computacional resolve a equação auto-consistente tomando  $t = k_B T / \rho U$ , onde  $t$  é uma temperatura adimensional. A Fig. 5.3 mostra a dependência do parâmetro de ordem  $S$  com a temperatura. Na Fig. 5.3,  $T_{NI}$  é a temperatura de

transição entre a fase nemática e a fase isotrópica ( $T_{NI} = 0.22019$ ) correspondendo a  $S = 0.42903$  e  $S = 0.21388$ .

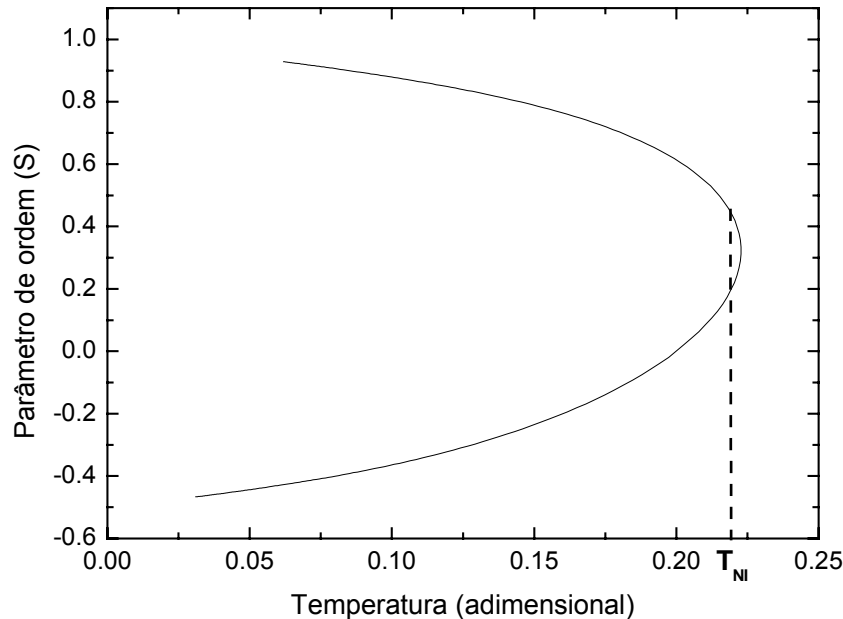


Fig. 5.3. Dependência do parâmetro de ordem  $S$  com a temperatura, obtido a partir do potencial de Maier-Saupe.

A equação de Clausius-Mossotti relaciona a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) de um meio isotrópico com a polarizabilidade ( $\alpha$ ) e o número de moléculas por unidade de volume ( $N$ ). Fazendo uma analogia com a equação de Clausius-Mossotti, podemos obter uma relação para os índices de refração extraordinário ( $n_e$ ) e ordinário ( $n_o$ ) sendo dada por [36]:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i \quad (5.64)$$

onde  $n_i$  é o índice de refração extraordinário e ordinário,  $\langle n^2 \rangle = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$  o valor médio dos índices de refração na fase nemática e  $\alpha_i$  representa a componente da polarizabilidade do meio. Utilizando o modelo de Vuks [37] a dependência dos índices de refração com a temperatura pode ser expressa pela média do índice de

refração ( $\langle n \rangle$ ) e pela birrefringência ( $\Delta n = n_{e,T} - n_{o,T}$ ), para uma dada temperatura  $T$ , como:

$$n_e = \langle n \rangle + \frac{2}{3} \Delta n S \quad (5.65)$$

$$n_o = \langle n \rangle + \frac{1}{3} \Delta n S \quad (5.66)$$

Entretanto, a média do índice de refração decresce linearmente com o aumento da temperatura para algumas misturas [37], desta forma, podemos escrever:

$$\langle n \rangle = A - BT \quad (5.67)$$

Por outro lado, a birrefringência dos cristais líquidos é linearmente proporcional ao parâmetro de ordem  $S$  [36], podemos então escrever:

$$S = \left( 1 - \frac{T}{T_{NI}} \right)^\beta \quad (5.68)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $T_{NI}$  é a temperatura de transição para a fase isotrópica e  $\beta$  é um número sendo que para algumas misturas de cristais líquidos  $\beta \approx 0.2$ . Desta forma, podemos escrever uma relação para  $n_e$  e  $n_o$  em função da temperatura.

$$n_e(T) = A - BT + \frac{2\Delta n}{3} \left( 1 - \frac{T}{T_{NI}} \right)^\beta \quad (5.69)$$

$$n_o(T) = A - BT - \frac{\Delta n}{3} \left( 1 - \frac{T}{T_{NI}} \right)^\beta \quad (5.70)$$

A Fig. 5.4 mostra a dependência dos índices de refração extraordinário e ordinário calculado para um cristal líquido nemático (5CB) com os seguinte

parâmetros:  $A = 1.7674$ ,  $B = 5.79 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta n = 0.3505$ ,  $\beta = 0.1889$  e  $T_{\text{NI}} = 305.3 \text{K}$  [37]. Pode-se observar que o índice de refração extraordinário decresce monotonicamente enquanto que o índice de refração ordinário cresce até a fase isotrópica.

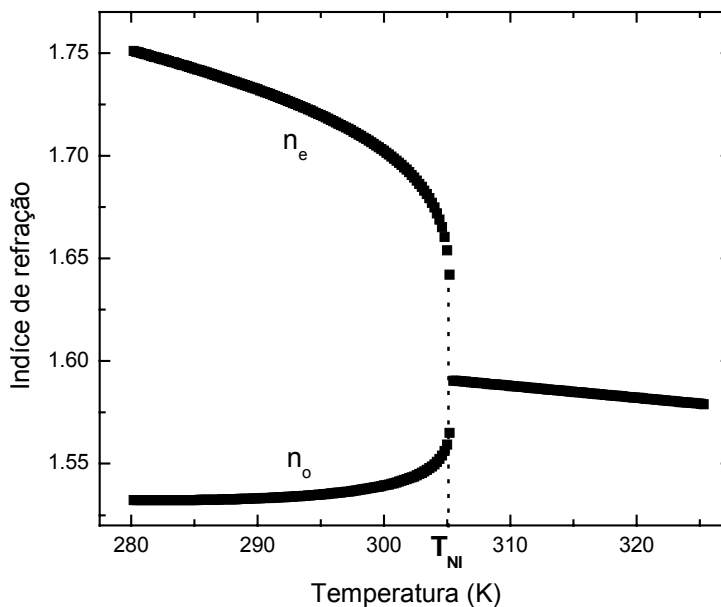


Fig. 5.4. Dependência dos índices de refração extraordinário ( $n_e$ ) e ordinário ( $n_o$ ) com a temperatura.

## 5.5 Estrutura Colestérica

Nesta seção, vamos demonstrar que utilizando a equação de Frank para os cristais líquidos nemáticos é possível obter a formação de uma estrutura helicoidal periódica na ausência de campos externos.

A teoria fenomenológica da elasticidade dos cristais líquidos nemáticos tem sido desenvolvida por várias décadas [38]. Em cristais líquidos, a elasticidade está relacionada com variações locais da orientação do director.

Para descrever distorções numa estrutura de cristal líquido nemático podemos utilizar a equação de Frank [39], sendo esta a equação fundamental para os nemáticos. A equação de Frank é então escrita como:

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (5.71)$$

$F_d$  é a energia livre por unidade de volume para o cristal líquido nemático devido à distorções no director  $\mathbf{n}$ , sendo este um vetor unitário.  $K_i$  ( $i = 1, 2$  e  $3$ ) são constantes positivas com dimensão de energia por comprimento sendo associadas aos três tipos de deformações: afunilamento, torção e flexão, respectivamente. A partir desta equação é possível obter uma estrutura do tipo colestérica para os cristais líquido nemáticos, na ausência de um campo externo.

Na condição de equilíbrio, podemos dizer que a energia de distorção total por unidade de área ( $f_d = \int F_d \mathbf{dr}$ ) é mínima com respeito a todas as direções de  $\mathbf{n}$ , porém  $\mathbf{n}^2 = 1$ . De acordo com a regra de Lagrange, se houver uma pequena variação  $\delta f_d$  na condição de equilíbrio, devemos solucionar a equação abaixo de forma a minimizar a energia do sistema.

$$\frac{\partial f_d}{\partial \theta} - \frac{d}{dy} \frac{\partial f_d}{\partial \theta'} = 0 \quad (5.72)$$

$\theta$  é o ângulo do director no plano  $xz$  do sistema de coordenadas do laboratório. Considerando o director como uma função somente de  $y$  e possuindo as seguintes componentes:

$$n_x = \text{sen}\theta(y) \quad n_z = \text{cos}\theta(y) \quad (5.73)$$

e substituindo na equação 5.71, obtemos que:

$$F_d = \frac{1}{2} K_2 \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 \quad (5.74)$$

e conseqüentemente a condição de equilíbrio local ser determinada minimizando a energia do sistema, sendo então, dada por:

$$K_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \theta}{\partial y} = \text{const.} \quad (5.75)$$

Considerando que o director  $\mathbf{n}$  permanece paralelo na interface do substrato ( $\theta(0) = \theta(d) = 0$ ), onde  $d$  corresponde a espessura da célula de cristal líquido. O resultado obtido corresponde a uma variação uniforme do ângulo do director, provocando uma torção no ângulo  $\theta$  ao longo da espessura ( $\theta = qy$ ). Essa variação uniforme do ângulo do director dá origem a uma estrutura do tipo hélice ao longo da espessura da célula, caracterizando uma estrutura colestérica.

## 5.6 Reflexão Seletiva

Interferência construtiva ocorre em quírais nemáticos quando o passo da estrutura helicoidal é igual ao comprimento de onda da luz no cristal líquido. Se uma luz com vários comprimentos de onda, por exemplo, luz branca incide no CLC, a maioria dos comprimentos de onda serão transmitidos mantendo a polarização inicial. Entretanto, o comprimento de onda com mesma magnitude do passo da hélice será refletido. Esse fenômeno é chamado de reflexão seletiva [39], pois apenas um comprimento de onda é refletido. Se o comprimento de onda está na região do visível, a luz refletida irá possuir uma cor definida. Por esta razão, os cristais líquidos colestéricos freqüentemente apresentam coloração brilhante se observamos a reflexão, com a cor determinada somente pelo passo da hélice.

Vamos imaginar uma luz incidindo paralelamente ao eixo da hélice e com duas componentes circularmente polarizadas. Dependendo se a polarização da hélice é à

direita ou à esquerda, uma componente será transmitida enquanto que a outra será totalmente refletida. Hélice polarizada à direita reflete luz polarizada à direita e transmite a luz polarizada à esquerda. Quando a hélice é polarizada à esquerda, a luz polarizada à esquerda será refletida enquanto que polarização à direita será transmitida. A Fig. 5.5 ilustra o fenômeno da reflexão e transmissão da luz polarizada para uma hélice polarizada à direita.

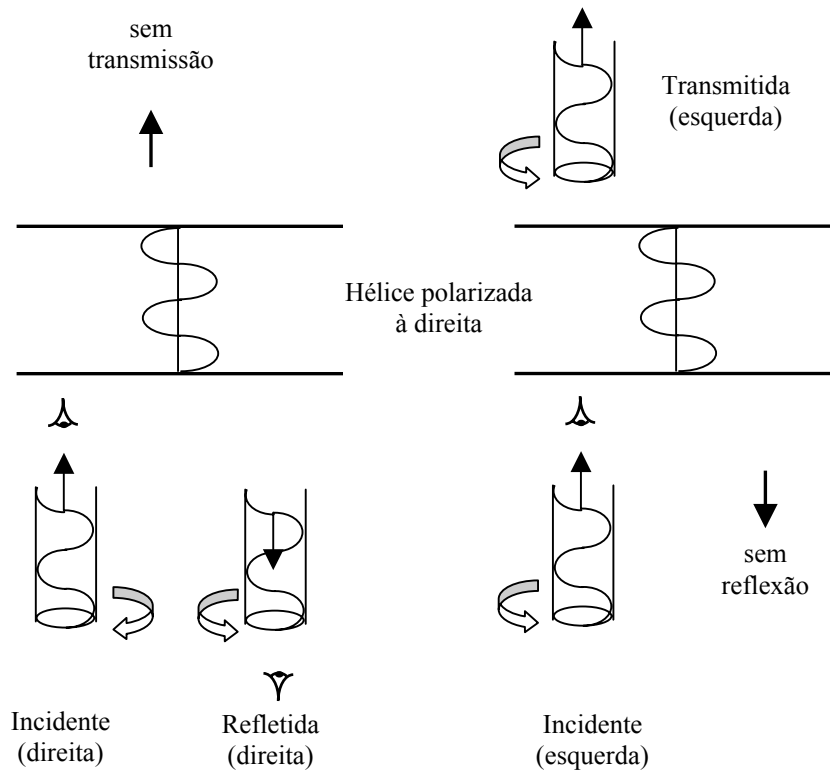


Fig. 5.5. Reflexão e transmissão seletiva da luz circularmente polarizada à direita e à esquerda para uma hélice polarizada à direita [39].

A relação entre o comprimento de onda máximo  $\lambda_0$  e o passo da hélice para uma incidência normal da luz é dada por:

$$\lambda_0 = \bar{n} p \quad (5.76)$$

O índice de refração  $\bar{n}$  é a média entre os índices de refração extraordinário ( $n_e$ ) e ordinário ( $n_o$ ),  $\bar{n} = (n_e + n_o) / 2$  definidos por  $n_e^2 = \epsilon_{\parallel}$  e  $n_o^2 = \epsilon_{\perp}$ . A dependência do

comprimento de onda refletido com o ângulo de incidência  $\phi$  pode ser descrita através de uma fórmula análoga a reflexão de Bragg:

$$\lambda_0 = 2d \bar{n} \cos \phi \quad (5.77)$$

sendo  $d = p/2$ . Na realidade, a reflexão de Bragg ocorre em um intervalo de comprimentos de onda dado pela equação 5.27.

## 5.7 Medida do Passo da Hélice

A medida do passo do cristal líquido colestérico pode ser realizada pela observação do comprimento de onda em que ocorre reflexão seletiva. O problema é a necessidade de se saber previamente o índice de refração do material, já que a luz se propaga com velocidade menor no cristal líquido. Existem diversos métodos de medir o passo dos cristais líquidos colestéricos com boa precisão. A medição pode ser realizada em células com diferentes configurações, por exemplo, é possível se medir o passo com uma configuração circular do alinhamento do cristal líquido [40].

Um método de medir o passo sem que haja um conhecimento do valor do índice de refração é chamado de Cano-wedge e foi desenvolvido pelo cientista francês R. Cano em 1960 [32]. Neste método, o cristal líquido é introduzido no espaço entre dois vidros tratados de modo que o ancoramento na superfície do vidro seja homogêneo. Na geometria mostrada na Fig. 5.6a, uma das superfícies é plana enquanto a outra tem a forma de uma lente. Entretanto, também é possível utilizar uma geometria com duas superfícies planas (Fig. 5.6b).

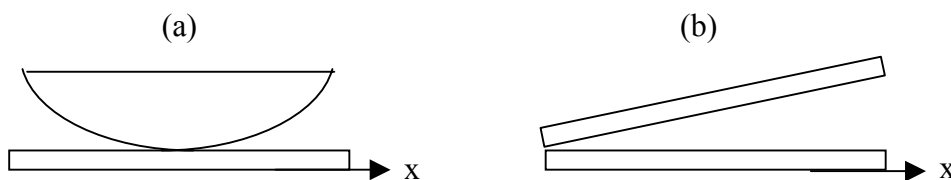


Fig. 5.6. Geometria das células (a) cilíndrica e (b) plana, usadas em experiência para medição do passo através do método Cano-wedge.



Se uma célula é preenchida com um determinado cristal líquido colestérico, existirão algumas posições em que um número inteiro de meio passo casará exatamente entre as duas superfícies e devido ao alinhamento homogêneo ocorre uma compressão e dilatação periódica da estrutura helicoidal formando linhas de disclinação [35]. Essas linhas são uma descontinuidade na orientação, isto é, uma descontinuidade no director  $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ . O passo pode então ser determinado a partir do ângulo da célula e da distância entre as linhas de disclinações.

A hélice do cristal líquido colestérico irá se dilatar e comprimir periodicamente como uma função da posição ao longo da cunha devido a variação da espessura local  $h(x_m)$  e do ancoramento homogêneo. Somente para valores discretos de  $x_m$ , a espessura local  $h(x_m)$  corresponderá exatamente a números inteiros  $m$  de meio passo da hélice, sendo  $h(x_m)$  dado por:

$$h(x_m) = m \frac{P}{2} \quad (5.78)$$

A espessura da célula será muito pequena ou muito larga para a estrutura periódica e como conseqüência, o cristal líquido sofrerá uma distorção e uma energia elástica deverá ser envolvida neste processo. Para um dado número  $m$  de meio passo da hélice, a densidade de energia de distorção é dada por [34]:

$$f_m(x) = \frac{1}{2} K_2 \left( \frac{2\pi}{p} - \frac{m\pi}{h(x_m)} \right)^2 \quad (5.79)$$

onde  $K_2$  é a constante elástica de Frank.

Para determinar a posição  $x_{m-1,m}$  da condição entre duas linhas de disclinação consecutivas que no equilíbrio não se movem, temos que solucionar a seguinte equação:

$$f_{m-1}(x_{m-1,m}) = f_m(x_{m-1,m}) \quad (5.80)$$

Utilizando a equação 5.79 podemos escrever mais explicitamente,

$$\frac{2\pi}{p} - \frac{(m-1)\pi}{h(x_{m-1,m})} = - \left( \frac{2\pi}{p} - \frac{m\pi}{h(x_{m-1,m})} \right) \quad (5.81)$$

A solução encontrada para a equação 5.81 é:

$$h(x_{m-1,m}) = \left( m - \frac{1}{2} \right) \frac{p}{2} \quad (5.82)$$

Numa célula com geometria plana, a espessura da célula varia linearmente com a posição, isto é,  $h = \alpha x$  onde  $\alpha$  é o ângulo da cunha, e desta forma podemos obter que:

$$x_{m-1,m} = \left( m - \frac{1}{2} \right) \frac{p}{2\alpha} \quad (5.83)$$

A separação entre duas linhas de disclinações consecutivas então dada por:

$$\Delta x = \frac{p}{2\alpha} \quad (5.84)$$

A partir desta equação, podemos concluir, que através do ângulo  $\alpha$  da cunha, o passo da hélice pode ser determinado, sendo necessário construir um gráfico entre o número de linhas de disclinação e suas respectivas posições ( $x_{m-1,m}$ ).

## 5.8 Aplicações

A principal aplicação dos cristais líquidos na atualidade é na construção de mostradores (*displays*). O desenvolvimento da tecnologia para a fabricação dos mostradores de cristal líquido de alta qualidade levou cerca de 20 anos. Entretanto,

existem outras possibilidades de aplicações para os cristais líquidos com o mesmo grau de desenvolvimento que os mostradores, tais como, sensores e lasers.

Nesta seção apresentaremos duas aplicações para os cristais líquidos colestéricos de grande importância, sensor e laser.

### 5.8.1 Sensores

As propriedades ópticas dos cristais líquidos colestéricos dependem fortemente do valor do passo da hélice. Entretanto, a influência de fatores externos pode provocar uma variação na periodicidade da estrutura helicoidal do colestérico devido a sua sensibilidade a estes fatores. Na prática, variações do passo da hélice provocam uma mudança na cor do material, isto é, no comprimento de onda refletido pela banda de reflexão. Devido a esta dependência do passo da hélice com diversos fatores externos é possível a aplicação dos cristais líquidos colestéricos como sensores [41].

Um dos fatores externos que influenciam a estrutura helicoidal é a temperatura. A propriedade dos cristais líquidos colestéricos de variar a cor devido a dependência com a temperatura é muito conhecida e largamente empregada em termômetros. A dependência do passo com a temperatura possibilita o seu uso como um termômetro.

Alguns cristais líquidos colestéricos possuem um passo que varia drasticamente com uma pequena variação da temperatura ( $40\text{nm}/^\circ\text{C}$ ) [32]. Através do uso de misturas de cristais líquidos apropriados é possível construir um termômetro que reflita na região visível do espectro para variações menores que  $1^\circ\text{C}$ .

Esse tipo de termômetro é capaz de revelar pequenas variações da temperatura sendo muito utilizado em aplicações de mapeamento de temperatura em superfícies [32]. Essa aplicação é uma grande ferramenta de diagnóstico de doenças para a medicina. Um filme de cristal líquido colocado em contato com a pele irá fornecer um mapeamento da temperatura do corpo. Desta forma, doenças localizadas, como um tumor, provocam uma diferença na temperatura dos tecidos que o cercam, podendo desta forma, o tumor ser detectado sem a necessidade de uma cirurgia.

Sensores de temperatura a base de cristal líquido têm sido muito utilizados como um mecanismo de resposta biológica, no entanto, há uma necessidade de que o sensor esteja em contato com a pele. Os sensores térmicos de cristal líquido também são utilizados na indústria para analisar componentes eletrônicos, circuitos microeletrônicos e peças de aviões. Além disso, esses sensores são usados para analisar o calor nas indústrias alimentícias e também na análise do calor que é transferido em dutos [42].

O valor do passo da hélice em um cristal líquido colestérico também sofre variações devido a composição química. Desta forma, eles podem ser utilizados para medir a concentração de soluções químicas e de algumas impurezas em composições químicas. A pressão é uma outra grandeza física que pode ser medida através da variação do passo dos cristais líquidos colestéricos, sendo utilizado como um sensor de pressão.

A possibilidade de construir dispositivos capazes de medir campos elétricos e magnéticos torna o cristal líquido um material de grande aplicabilidade na área de sensoriamento. Campos elétricos e magnéticos afetam a configuração do director numa célula contendo o cristal líquido provocando uma modificação nas propriedades do material.

As principais vantagens de sensores a base de cristais líquidos com relação a sensores convencionais são: rápida resposta e reversibilidade, além da possibilidade de se fazer mapeamento de grandes superfícies. É possível obter uma boa precisão das medidas já que a técnica possui grande resolução.

### **5.8.2 Laser de cristal líquido colestérico**

Emissão laser em cristais líquidos colestéricos foi proposta primeiramente por Goldberg e Schnur em 1973 [43]. Laser em colestérico dopado com corante com emissão na região do visível, foi demonstrado simultaneamente por Kopp [44] e Taheri [45]. Mais recentemente, foi observada emissão laser em cristal líquido

colestérico sem a presença de corante na região do UV por Muñoz e colaboradores [46].

Yablonovitch [47] demonstrou que a emissão laser com baixo limiar poderia ocorrer se defeitos modais fossem introduzidos entre as bandas de um cristal fotônico. Além disso, era necessário que a energia de excitação fosse absorvida pelos modos lasers e não pelos outros modos. Materiais com *bandgap* unidimensional (1D) e bidimensional (2D) são mais fáceis de serem produzidos do que os tridimensionais (3D). As estruturas periódicas unidimensionais sempre produzem *bandgap*, enquanto que para estruturas periódicas com 2D e 3D, a existência de um *bandgap* completo não é totalmente garantida devido à dependência com a estrutura da rede, diferença da constante dielétrica e outros parâmetros.

Devido a periodicidade dos cristais líquidos colestéricos, um comportamento unidimensional do tipo “*photonic band-gap*” é esperado nesses materiais. Por essa razão, eles podem ser usados como um laser de realimentação distribuída podendo emitir radiação laser enquanto bombeado opticamente. Dowling [48] propôs que emissão laser com baixo limiar poderia ocorrer nas bordas da banda de reflexão de uma estrutura periódica em 1D. Tocci [49] encontrou que a presença de uma banda de reflexão em estruturas unidimensionais resulta na alteração do espectro da emissão de um diodo de GaAs. Emissão laser nas bordas da banda de reflexão de cristais líquidos colestéricos dopado com corante foi obtida por Kopp [44], já que dentro da banda, a taxa de emissão espontânea é inibida sendo intensificada nas bordas da banda de reflexão.

Os lasers de cristal líquido podem ser chamados de lasers sem espelhos, uma vez que as características ópticas do material substituem os espelhos que são normalmente utilizados para formar a cavidade de um laser, conforme foi discutido na capítulo 3. O laser sem espelhos em cristal líquido colestérico foi demonstrado operando na escala de nanosegundos e picosegundos [44, 50]. A energia típica de bombeio para obter emissão laser do CLC é de 10nJ com uma eficiência de 20% [50]. Finkelmann e colaboradores demonstraram emissão laser em cristal líquido elastômero que também possui uma estrutura helicoidal uniforme [51]. Laser de realimentação distribuída foi demonstrado em cristais fotônicos bidimensionais [52] e

em colestérico “blue phase II” que são tridimensionais [53]. Emissão laser com baixo limiar também foi observada em cristais líquidos liotrópicos [54] e cristais líquidos ferroelétricos [55].

O desenvolvimento de lasers de cristal líquido é de grande interesse devido ao enorme número de aplicações em sensores a fibra [56]. No próximo capítulo mostraremos os resultados obtidos do estudo do possível uso de um novo processo de excitação, laser em cristais líquidos colestéricos, como um mecanismo de sensoriamento acoplado em fibras ópticas.

## 5.9 Variação do Passo da Hélice com a Temperatura

A quiralidade das moléculas de cristal líquido colestérico acarreta diversos efeitos físicos importantes, como birrefringência e banda seletiva. Estes materiais possuem grande importância tanto pelas suas aplicações prática como também por levar a compreensão de problemas básicos referentes a física dos cristais líquidos. Uma vez que células preparadas com cristais líquidos colestéricos são utilizadas em diversos tipos de sensores bem como em mostradores, torna-se importante estudar as propriedades desses cristais líquidos em sua configuração original.

Estudos da resposta a campos externos dos cristais líquidos quando usados em células de vidros têm sido intensamente realizados tanto para colestéricos como nemáticos e esméticos [57, 58]. A variação da estrutura periódica dos cristais líquidos colestéricos devido à variações na temperatura da célula tem sido observada teoricamente e experimentalmente [59, 60].

É conhecido que em fina, perfeita, camada planar de cristais líquidos, o número de meio passo da estrutura helicoidal do colestérico dentro de uma espessura depende da temperatura [61]. Em uma certa temperatura, a espessura da camada de CLC pode ser expressa através da quantidade de meio passo. Na presença de uma força de ancoramento, o número de meias voltas da hélice existente dentro da espessura irá passar por uma mudança com a variação da temperatura.

A distribuição helicoidal do director nas camadas de CLC é caracterizada por um número  $N$  de meia volta da hélice através da espessura da célula. Na presença de uma superfície de ancoramento,  $N$  deve diferir de um número inteiro, porque as orientações do director na superfície devem afastar-se da direção de alinhamento. As forças de ancoramento da superfície possuem um papel importante no processo de torção do cristal líquido. Elas dão origem a uma variação no número de meia volta da hélice devido a variação da temperatura. O desvio da orientação do director na superfície de ancoramento pode ser descrito através da teoria do contínuo dos cristais líquidos com o auxílio das forças de ancoramento.

Considerando uma camada planar de cristal líquido colestérico sem defeitos, vamos supor que as direções de alinhamento nas duas superfícies da célula são idênticas. As variações do passo devido a mudanças na temperatura são determinadas pela minimização da energia livre por unidade de área [39].

$$F(T) = 2W_s(\varphi) + \frac{K_{22}d}{2} \left( \frac{2\pi}{p_d(T)} - \frac{2\pi}{p(T)} \right)^2 \quad (5.85)$$

onde  $K_{22}$  é a constante elástica de Frank para torção [unidade: energia por unidade de comprimento],  $W_s(\varphi)$  é a energia de ancoramento da superfície por unidade de área,  $d$  é a espessura da amostra,  $p(T)$  é o passo da hélice no equilíbrio do cristal colestérico volumétrico a uma temperatura  $T$ ,  $p_d(T)$  é o passo da hélice medido a mesma temperatura para uma amostra de espessura  $d$ , e  $\varphi$  é o ângulo de desvio com respeito a direção de alinhamento na superfície de ancoramento. O primeiro termo é a energia livre da superfície de ancoramento enquanto que o segundo termo representa a energia livre do cristal líquido volumétrico.

O passo da hélice  $p_d(T)$  na camada é unicamente relacionado com o ângulo  $\varphi$  e  $p(T)$  está relacionado com  $\varphi_0(T)$  ângulo de deflexão do director na superfície da camada com relação a direção de alinhamento na ausência da uma superfície de ancoramento, sendo dado por  $\varphi_0(T) = 2\pi d/p(T)$ . Desta forma, a energia livre por unidade de área pode ser escrita com uma função desses ângulos sendo dada por:

$$F(T) = 2 W_s(\varphi) + \frac{2K_{22}}{d} [\varphi - \varphi_0(T)]^2 \quad (5.86)$$

Entretanto,  $\varphi$  e  $\varphi_0(T)$  são interrelacionados e a relação entre eles pode ser encontrada pela minimização da energia livre que fornece uma equação para  $\varphi$  em função da temperatura:

$$\frac{\partial W_s(\varphi)}{\partial \varphi} + \frac{2K_{22}}{d} [\varphi - \varphi_0(T)] = 0 \quad (5.87)$$

A variação do número de meio passo da hélice ocorrem quando o ângulo  $\varphi$  atinge um valor crítico  $\varphi_c$  que depende da forma da energia de ancoramento  $W_s(\varphi)$  na superfície. O ângulo  $\varphi_0(T)$  está relacionado com o potencial de ancoramento da seguinte forma:

$$\varphi_0(T_j) = \varphi_c + \left( \frac{\partial W_s(\varphi)}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=\varphi_c} \frac{1}{2WS_d} \quad (5.88)$$

onde  $T_j$  corresponde as temperaturas onde ocorre variação do número de meio passo da hélice e  $S_d = K_{22}/Wd$  é um parâmetro adimensional onde  $W$  tem unidade de energia por área e representa a amplitude do potencial de ancoramento do cristal líquido na superfície do substrato.

Se a forma do potencial de ancoramento da superfície e o comportamento do passo do cristal líquido colestérico volumétrico com a temperatura são conhecidos, então a equação 5.88 determina o comportamento do passo da hélice na camada de espessura finita. Essa relação pode ser usada também de forma inversa para reconstruir o potencial de ancoramento a partir de dados experimentais.

Belyakov e colaboradores estudaram o modelo acima descrito utilizando o potencial de ancoramento de Rapini-Papoular [62] e acrescentaram flutuações térmicas da temperatura nas amostras de cristais líquidos colestérico em células.



Análise da variação do passo da hélice com a temperatura foi estudada por Palto [63] para uma célula com alinhamento não planar a superfície de ancoramento.

Os efeitos observados no cristal líquido colestérico e as suas influências nas propriedades ópticas são de grande interesse prático. Essa importância se deve ao fato de que algumas propriedades eletro-ópticas dos cristais líquidos são a base de inúmeras aplicações dos cristais líquidos em mostradores e em sistemas de processamento de informação e imagens.