# Capítulo 6 – Influência da Temperatura na Emissão Laser do Cristal Líquido Colestérico

# 6.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais obtidos ao longo deste trabalho.

Os materiais utilizados para a fabricação do laser de cristal líquido colestérico e o método de preparo das amostras serão mencionados na seção 6.2.

De forma a caracterizar as amostras preparadas, realizaremos na seção 6.3 a descrição de como foram realizadas medidas da banda de reflexão, da fluorescência do corante DCM e da emissão laser do CLC. Além disso, mostraremos como é possível deslocar a banda de reflexão do cristal líquido de forma a se obter o máximo da fluorescência na borda da banda de reflexão.

Na seção 6.4 mostraremos os resultados da emissão laser do CLC quando bombeado por diferentes freqüências do laser de ND:YAG. Essas experiências foram realizadas no Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da PUC-Rio, no Laboratório de Termociências do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio e no Instituto de Cristal Líquido da Universidade de Kent (KSU/USA).

Na seção 6.5 descrevemos o procedimento para a obtenção do sistema laser de cristal líquido colestérico acoplado a fibras ópticas. Além disso, descreveremos os procedimentos desenvolvidos para a obtenção do alinhamento do cristal líquido na extremidade da fibra óptica. Em seguida serão mostrados a montagem experimental e os resultados experimentais da emissão laser em função da temperatura.

A experiência utilizada para a medida do passo da hélice e a sua dependência com a temperatura é descrita na seção 6.6. Além disso, serão mostrados os resultados obtidos nas medidas realizadas. Enquanto, na seção 6.7 serão mostrados os resultados obtidos da dependência da emissão laser do CLC quando células de vidros são utilizadas nas medidas. O resultado de uma simulação numérica será mostrado com a finalidade de compreendermos o comportamento da dependência da emissão laser do CLC quando células são usadas nas experiências.

# 6.2 Preparação das amostras

As amostras de cristal líquido utilizadas nas medidas eram uma mistura composta por cristal líquido colestérico com cristal líquido nemático. O aumento da concentração de cristal líquido nemático na mistura faz com que a banda de reflexão seja transladada para a região do vermelho. Desta forma, o cristal líquido nemático é utilizado para ajustar a borda da banda de reflexão com o pico da fluorescência do corante, sendo então necessário fazer uma calibração prévia das concentrações de cristais líquidos a serem utilizados para a fabricação do laser de cristal líquido. A borda de menor energia da banda de reflexão é dada por  $\lambda_{-} = n_{e}.p$ .

Os cristais líquidos colestéricos utilizados neste trabalho foram BL061 e BL088. Enquanto, que os cristais líquidos nemáticos foram E7 e BL087. Todos os cristais líquidos utilizados foram produzidos pela EM Indústria.

Uma balança de precisão (±0.0001g) foi utilizada para medir a quantidade dos materiais e consequentemente suas concentrações. Com o auxílio de um misturador (Thermolyne Maxi-Mix), os cristais líquidos nemático e colestérico foram misturados. Durante este processo aqueceu-se a mistura até a fase isotrópica através de um fluxo de ar quente. Após se obter a mistura homogênea de cristais líquidos, o corante utilizado com o meio de ganho do laser era dissolvido em acetona e misturado no cristal líquido. Em seguida, a acetona era evaporada de forma a se obter uma mistura de corante e cristais líquidos colestérico e nemático. A quantidade de corante é calculada a partir do valor final da mistura de cristais líquidos. O corante laser

utilizado foi o DCM (4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylamino styryl)-4H-pyran) cuja estrutura alongada é similar as moléculas do cristal líquido. A Fig. 6.1 mostra a estrutura do corante DCM.



Fig. 6.1. Molécula do corante DCM.

As amostras preparadas com os cristais líquidos BL061 e E7 eram compostas de aproximadamente 85% em peso de colestérico e 15% em peso de nemático. Para estas amostras aproximadamente 1.5% em peso de corante DCM foi dissolvido na mistura de cristais líquidos. Essas proporções foram utilizadas devido ao conhecimento prévio das quantidades necessárias para coincidir o máximo da fluorescência do corante com a borda de menor energia da banda de reflexão [45].

As concentrações de cristal líquido colestérico BL088, de cristal líquido nemático BL087 e de corante utilizados para a preparação das amostras são mostradas na tabela 6.1.

Amostra	BL088	BL087	DCM
	(% em peso)	(% em peso)	(% em peso)
A	96.82	3.18	3.09
В	94.96	5.04	0.71
С	89.6	10.4	2.81
D	84.95	15.05	1.44
Е	77.78	22.22	3.08
F	96.32	3.68	0.76
G	89.15	10.85	0.94
Н	89.15	10.85	0.94

Tabela 6.1. Concentração, em peso, de BL088, BL087 e corante DCM nas amostras.

#### 6.3 Caracterização das amostras

Para medir a banda de reflexão das amostras preparadas, as misturas de cristais líquidos dopadas com corantes eram colocadas em células de vidros. Essas células eram formadas por dois vidros de aproximadamente 2x1.5cm, servindo como substratos, revestidos com ITO e poliamida PI2555. O processo de fricção (*rubbing*) unidirecional da poliamida foi realizado para se obter um alinhamento homogêneo do cristal líquido na superfície do substrato. Pedaços de mylar com espessura de 23µm foram posicionados entre os substratos formando o espaçamento para a colocação da mistura de cristais líquidos. Os dois substratos usados na construção da célula de vidro eram posicionados de forma que o alinhamento do processo de fricção era antiparalelo para os substratos.

O cristal líquido era inserido na célula por capilaridade. Durante a inserção do cristal líquido na célula ocorre a formação de singularidades (defeitos) na célula. Para eliminar esses defeitos, as células eram aquecidas até a fase isotrópica e em seguida esfriadas lentamente a uma taxa de 0.01°C/min. A temperatura de transição para a fase isotrópica para misturas compostas de BL061 e E7 é de aproximadamente 80°C, enquanto que para amostras compostas por BL087 e BL088 é de aproximadamente 95°C. Esses valores foram obtidos utilizando uma placa quente para variar a temperatura, sendo a transição de fase do material inspecionada com o auxílio de um microscópio óptico.

A imagem da célula observada através de um microscópio óptico a temperatura ambiente é mostrada na Fig. 6.2. A Fig. 6.2a mostra a presença de singularidades, que na figura se apresentam sob a forma de linhas ou pontos, formadas na célula após a inserção da mistura de cristal líquido dopado com corante. Enquanto, a Fig. 6.2b mostra a célula após o processo de aquecimento e resfriamento para a eliminação dos defeitos.



Fig. 6.2. Imagem da célula de vidro contendo uma mistura de 85% em peso de BL061 e 15% em peso de E7 observada através de um microscópio óptico. Observa-se em (a) a presença de singularidades. Em (b) grande parte das singularidades foram eliminadas após um aquecimento até a fase isotrópica seguindo de um resfriamento lento (0.01°C/min).

A Fig. 6.3 mostra a imagem de uma célula de vidro contendo a mistura de cristal líquido dopada com corante DCM.



Fig. 6.3. Foto da célula de vidro contendo a mistura de cristal líquido dopada com corante.

Para medir a banda de reflexão das misturas de cristal líquido, um feixe de luz branca era focalizado na célula contendo a mistura. A luz refletida pela amostra era focalizada, com o auxílio de uma lente (f = 1cm), em uma fibra óptica acoplada a entrada de um espectrômetro PC2000 (Ocean Optics), estando este conectado a um computador. A Fig. 6.4a mostra as bandas de reflexão para diversas concentrações de

cristal líquido nemático E7. A Fig. 6.4b mostra as bandas de reflexão para misturas preparadas com diferentes concentrações de cristal líquido nemático BL087. Conforme observa-se na Fig. 6.4, é possível controlar as características da banda de reflexão variando a concentração de cristal líquido nemático. A amplitude das bandas de reflexão não foram normalizadas nos espectros das diversas amostras.



Fig. 6.4. Espectros das bandas de reflexão para diferentes concentrações de cristal líquido nemático (a) E7 em BL061 e (b) BL087 em BL088.

A emissão laser do cristal líquido colestérico ocorre na borda de menor energia da banda de reflexão, sendo que o comprimento de onda ( $\lambda$ ) desta emissão é obtido

através da relação entre o produto do índice de refração extraordinário ( $n_e$ ) e o passo da hélice ( $\lambda = n_e p$ ). A Fig. 6.5 mostra um gráfico da variação do comprimento de onda localizado na borda de menor energia da banda de reflexão para diferentes concentrações do cristal líquido nemático E7 e BL087 em suas respectivas misturas.



Fig. 6.5. Gráfico do comprimento de onda da borda de menor energia da banda de reflexão para diferentes concentrações de cristal líquido nemático ( $\blacksquare$ ) E7 e ( $\Delta$ ) BL087.

As concentrações escolhidas para obtenção da emissão laser do cristal líquido colestério seguiram o seguinte critério: a borda de menor energia da banda de reflexão deve coincidir com o máximo do pico de fluorescência do corante.

Para caracterizar a fluorescência do corante DCM empregado no laser de cristal líquido colestérico, utilizou-se um laser de Nd:YAG (Quantel International) com pulsos de 7ns operando Q-switched com uma taxa de repetição de 2Hz como fonte de bombeio. A energia máxima dos pulsos gerados por este laser é 2J. Os comprimentos de ondas utilizados foram 355nm e 532nm para a medida da fluorescência. A célula contendo a mistura de cristal líquido com corante foi posicionada numa placa quente da Instec de forma a ser aquecida até a temperatura de transição para a fase isotrópica. A luz emitida devido à fluorescência do corante era focalizada através de uma lente de distância focal igual a 5cm na entrada de um espectrômetro TRIAX 550. A Fig.

6.6 mostra os espectros de fluorescência do corante DCM para a fonte de bombeio com um comprimento de onda de excitação de 355nm e 532nm. Ambos os espectros apresetam o máximo do pico de fluorescência localizado em 600nm.



Fig. 6.6. Espectro de fluorescência do corante DCM para comprimento de onda de excitação igual a 355nm e 532nm.

A fim de verificar possíveis alterações no espectro de fluorescência do corante DCM devido ao processo de aquecimento da célula, foi realizada medida da fluorescência à temperatura ambiente. O corante foi dissolvido em acetona e posicionado dentro de um espectrofluorímetro (Quantamaster QM-1). Esta medida foi realizada no Laboratório de Filmes Finos e Espectroscopia Óptica do Departamento de Física da PUC-Rio. O comprimento de onda utilizado para excitar as moléculas do corante DCM era de 350nm. A Fig. 6.7 mostra a fluorescência do corante DCM à temperatura ambiente para comprimento de onda de excitação igual a 350nm. Pode-se observar que o máximo do pico de fluorescência está também localizado em 600nm. Desta forma, pode-se afirmar que o pico de fluorescência não é alterado devido ao aquecimento da mistura de cristal líquido dopado com corante.



Fig. 6.7. Espectro de fluorescência do corante DCM à temperatura ambiente para comprimento de onda de excitação igual a 350nm.

Inicialmente para verificarmos a qualidade das amostras preparadas medimos a emissão laser do cristal líquido colestérico posicionando as misturas na célula. O sistema célula mais mistura foi bombeada com o laser de Nd:YAG Q-switched com um comprimento de onda de 532nm com pulsos de 7ns e freqüência de 2Hz a temperatura ambiente. A emissão laser foi coletada e focalizada por uma lente de 10cm de distância focal na entrada do espectrômetro TRIAX.

A Fig. 6.8 mostra o espectro de fluorescência, a banda de reflexão e a emissão laser de cristal líquido para uma mistura de 85% em peso de BL061 e 15% em peso

de E7 dopada com corante. Pode-se observar no gráfico que a borda da banda de reflexão com menor energia está localizada em torno de 600nm coincidindo com o máximo do pico de fluorescência do corante. A emissão do laser de cristal líquido colestérico está centrada em (603.4±0.2)nm possuindo uma largura de banda de 0.4nm.



Fig. 6.8. Banda de reflexão, fluorescência do corante DCM e emissão laser do cristal líquido colestérico composto por 85% em peso de BL061 e 15% em peso de E7 dopado com corante.

A emissão laser da mistura de cristal líquido (85% em peso de BL061 e 15% em peso de E7) dopado com corante DCM foi também medida para diferentes taxas de repetição do laser de Nd:YAG que é utilizado com fonte de bombeio. Para a realização desta medida foram utilizadas células de vidros contendo a mistura de CLC dopada com corante DCM. Os resultados obtidos para estas medidas serão mostrados na seção a seguir.

# 6.4 Emissão laser do CLC para diferentes taxas de repetição do laser de bombeio

Um estudo da dependência do comprimento de onda da emissão laser com a taxa de repetição do laser de bombeio foi realizada. Para isto utilizamos lasers de ND:YAG de três laboratórios diferentes: Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da PUC-Rio, Laboratório de Termociências do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio e Instituto de Cristal Líquido da Universidade de Kent (KSU/USA).



Fig. 6.9. Espectros da emissão laser do CLC para taxa de repetição de (a) 2Hz, (b) 5Hz e (c) 10Hz da fonte de bombeio operando Q-switched. Resultados obtidos no Instituto de Cristal Líquido da Universidade de Kent.

As medidas realizadas no Instituto de Cristal Líquido utilizaram um laser de Nd:YAG (Quantel International) dobrado em freqüência operando Q-switch com pulsos de 7ns com taxa de repetição de 2Hz, 5Hz e 10Hz. A amostra era posicionada de forma a obter um pequeno ângulo com relação ao feixe de bombeio incidente de

forma que o feixe de bombeio não incidice no espectrômetro. A emissão laser foi coletada e focalizada por uma lente de 10cm de distância focal na entrada do espectrômetro TRIAX.

A Fig. 6.9 mostra os espectros da emissão laser do CLC para taxas de repetição de 2Hz, 5Hz e 10Hz da fonte de bombeio. Pode-se observar que os espectros obtidos para as diferentes freqüências de bombeio possuem dois picos de emissão laser, o que caracteriza um laser CLC multimodo. A presença de dois picos de emissão laser é devida à alta intensidade da fonte de bombeio (~ $0.28\mu$ J/pulso). Durante esta medida, não foi possível ajustar a energia do feixe de bombeio de forma a se obter um laser CLC monomodo, entretanto, é possível se obter laser monomodo com as taxas de repetição de 2Hz, 5Hz e 10Hz, como mostrado na Fig. 6.10. O pico da emissão laser do CLC está centrado em ( $601.2 \pm 0.3$ )nm e a largura de banda deste pico é de 0.4nm. A fim de se analizar a estabilidade da emissão laser do CLC, bombeiou-se a amostra com o segundo harmônico do laser de Nd:YAG ( $\lambda$ =532nm), operando Q-switch, durante um período de 3horas, não sendo observada nenhuma variação no comprimento de onda neste intervalo de tempo.



Fig. 6.10. Espectro da emissão laser do CLC quando bombeado com um laser de Nd:YAG Q-switch com taxa de repetição de 2Hz. Medida realizada no Instituto de Cristal Líquido- KSU.

Para caracterizar a emissão laser do CLC para fontes de bombeio com maior taxa de repetição foi utilizado o segundo harmônico ( $\lambda$ =532nm) de um laser Nd:YAG (Quantronix) operando mode-locking e Q-switched como fonte de bombeio do Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da PUC-Rio. A taxa de repetição do feixe de bombeio utilizada era de 100Hz e 200Hz, sendo 100Hz a menor freqüência possível para o laser de Nd:YAG. A potência média do feixe de bombeio para taxas de repetição de 100Hz e 200Hz era de 5mW e 10mW, respectivamente.

Nesta medida, o segundo harmônico do laser de Nd:YAG era focalizado na célula através da uma lente de distância focal de 10cm. A amostra era posicionada de forma a obter um pequeno ângulo com relação ao feixe de bombeio incidente. Desta forma, a emissão do CLC e o feixe de bombeio transmitido pela amostra eram separados possibilitando a análise apenas da emissão laser do CLC. A emissão laser do CLC era focalizado por uma lente de distância focal de 2.5cm na entrada de uma fibra óptica multimodo (Thorlabs) cujo diâmetro do núcleo e da casca era de 200µm e 220µm, respectivamente. A saída da fibra óptica foi conectada diretamente na entrada de um analisador de espectro óptico (OSA).

A Fig. 6.11 mostra os espectros obtidos quando células de CLC são bombeadas com um feixe laser de Nd:YAG com uma taxa de repetição de 100Hz e 200Hz. Podese observar que o espectro possui diversos modos de oscilação. Não foi possível obter um laser CLC monomodo para estas freqüências devido à alta potência do feixe de bombeio, 5mW para uma taxa de repetição de 100Hz e 10mW para uma taxa de repetição de 200Hz. A emissão laser do CLC obtida para freqüência de 200Hz apresenta um maior número de modos se comparado com o espectro de 100Hz. Esse comportamento era esperado, uma vez que a potência média do feixe de bombeio para 200Hz é maior do que potência média para 100Hz.



Fig. 6.11. Espectros da emissão laser do CLC quando bombeado com um laser de Nd:YAG Q-switch e mode-locking com taxa de repetição de (a) 100Hz e (b) 200Hz. Medidas realizadas no Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da PUC-Rio.

Medidas da emissão laser do CLC foram também realizadas no Laboratório de Termociências do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Este laboratório possui um laser de Nd:YAG, Q-switch dobrado de freqüência ( $\lambda$ =532nm) com taxa de repetição que pode variar de 0 a 15Hz. Os pulsos têm largura de 5ns com energia máxima de 500mJ.

Nesta medida foi utilizado o mesmo esquema experimental das medidas da emissão laser do CLC realizadas no Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da PUC-Rio. A taxa de repetição do laser de bombeio era de 15Hz.



Fig. 6.12. Espectro da emissão laser do CLC quando bombeado com um laser de Nd:YAG Q-switch com taxa da repetição de 15Hz. Medida realizada no Laboratório de Termociências do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Na Fig. 6.12, pode-se observar um espectro largo obtido na experiência realizada no Laboratório de Termociências do Departamento de Engenharia Mecânica. A dificuldade de obter um laser monomodo do CLC deve-se ao fato de se ter alta energia do feixe de bombeio que incide na amostra (~200mJ). A fim de se diminuir a potência do feixe de bombeio foram utilizados polarizadores e um divisor de feixe para 532nm. Entretanto, tais dispositivos estavam sendo danificados devido a alta potência do laser do Nd:YAG.

De acordo com os resultados obtidos nesta seção, observamos que as melhores condições de bombeio para se obter emissão laser do CLC estável e monomodo é para baixas taxas de repetição (2Hz, 5Hz e 10Hz) e baixas intensidades do feixe de bombeio (0.28µJ/pulso).

# 6.5 Sistema laser de cristal líquido colestérico acoplado a uma fibra óptica

Após a caracterização das amostras através da medida da banda de reflexão e do comprimento de onda da emissão laser do cristal líquido colestérico, foram realizados os estudos para a construção de um dispositivo sensível a temperatura baseado em um laser de cristal líquido colestérico acoplado a fibra óptica.

### 6.5.1 Sistema fibra óptica e laser de cristal líquido

Para se montar o sistema fibra-CLC-fibra, posicionam-se as terminações de duas fibras multimodo com 50µm e 140µm de diâmetro do núcleo e da casca, respectivamente, dentro de um conector de fibra (Norland) contendo a mistura de cristal líquido dopada com corante. O conector utilizado consiste de um guia de fibras ópticas de precisão capaz de acoplar luz de uma fibra óptica para outra sem a necessidade de realizar a fusão das fibras. Conforme mostra a Fig. 6.13, o sistema fibra-CLC-fibra forma o dispositivo em estudo neste trabalho. O posicionamento das extremidades das fibras foi realizado sob a inspeção de um microscópio óptico de forma que a espessura da mistura de CLC fosse de aproximadamente 20µm.



Fig. 6.13. Sistema fibra-CLC-fibra óptica formando o dispositivo baseado em laser de cristal líquido colestérico.

Entretanto, o laser de CLC mostrou-se bastante instável quando bombeado pelo laser de Nd:YAG através de uma das terminações das fibras. Essa instabilidade ocorreu devido à ausência do ancoramento do cristal líquido nas faces das fibras ópticas. De forma a solucionar esta instabilidade foram realizados estudos para se obter o melhor ancoramento do cristal líquido nas faces das fibras ópticas.

# 6.5.2 Ancoramento do cristal líquido

O primeiro processo desenvolvido para a obtenção do ancoramento do cristal líquido na interface da fibra consistia de um processo de polimento manual das extremidades das fibras ópticas. Este processo foi usado com a finalidade de produzir pequenos entalhes na interface da fibra. Deste modo, o cristal líquido poderia ser posicionado na direção dos entalhes tendo assim uma direção de alinhamento.

O processo de polimento manual consistia de três etapas. Para proteger a fibra óptica, uma das terminações da fibra óptica era posicionada em um suporte de polimento para fibras ópticas da UltraTec. Na primeira etapa foram utilizadas folhas de polimento de carbeto de silício de 5µm, enquanto que na segunda etapa foi utilizada folha de polimento de óxido de alumínio de 1µm. Durante estas etapas, o movimento realizado para polir era em forma de figura de 8, de forma que não houvesse uma direção preferencial na extremidade da fibra durante esta etapa do processo de polimento. A etapa final era realizada com filme de polimento UltraB sendo o polimento realizado apenas em uma direção.



Fig. 6.14. Imagem do sistema utilizado no processo de polimento manual da extremidade da fibra óptica.

A Fig. 6.14 mostra a imagem do sistema utilizado no processo de polimento das extremidades das fibras ópticas. Na Fig. 6.15 pode-se observar o resultado do polimento obtido na fibra óptica sem o revestimento plástico.



Fig. 6.15. Imagem da fibra óptica polida manualmente obtida através de um microscópio óptico.

Após o polimento, as terminações das fibras eram posicionadas no conector formando o sistema fibra-CLC-fibra. Luz do laser de bombeio era acoplada a uma das terminações da fibra e a emissão laser do CLC era coletada na outra fibra óptica. O processo de polimento das faces das fibras ópticas permitiu a obtenção da emissão laser do CLC, porém, a emissão era muito instável.

Um segundo processo foi desenvolvido para a obtenção do ancoramento do cristal líquido nas faces das fibras. Esse processo consistia em revestir a ponta da fibra previamente clivada com uma fina camada de poliamida (PI2555). A ponta da fibra óptica foi imersa 10 vezes em poliamida. Após a secagem da poliamida a temperatura ambiente, a fibra óptica foi submetida ao processo de fricção unidirecional no veludo para que a poliamida adquirisse uma direção preferencial. No entanto, antes de iniciar o processo de fricção, a fibra óptica era posicionada no suporte de polimento para fibras desconectorizadas com a finalidade de proteger a fibra e facilitar o processo de fricção (Fig. 6.16).



Fig. 6.16. Imagem do sistema utilizado para no processo de ficção para que a poliamida adquirisse uma direção preferencial para ancorar o cristal líquido na face da fibra óptica.

Emissão laser estável foi obtida com as terminações das fibras tratadas com poliamida. Além disso, as fibras tratadas com poliamida foram utilizadas diversas vezes para obtenção de emissão laser do CLC, apresentando assim uma boa durabilidade e reprodutibilidade.

Diversas outras técnicas para se obter o alinhamento foram aplicadas nas extremidades das fibras ópticas. A técnica de polimento das faces das fibras e aplicação de álcool polivinílico seguido do processo de fricção não foram eficientes pois a emissão laser do CLC permanecia instável. Além desse processo, aplicação de lecitina nas extremidades seguida do processo de fricção foi estudada, entretanto, a instabilidade da emissão laser foi observada com a aplicação deste material.

A emissão laser do CLC foi observada em todos os processos de ancoramento para os cristais líquidos testados. Entretanto, o que mostrou uma melhor eficiência devido a grande estabilidade da emissão laser foi o processo onde a extremidade da fibra era tratada com poliamida seguida do processo de fricção unidirecional. Desta forma, todas as fibras ópticas utilizadas na montagem do dispositivo baseado em laser de cristal líquido acoplado em fibras ópticas foram tratadas através deste processo.

#### 6.5.3 Montagem experimental

Um laser de Nd:YAG, Q-Switched com freqüência dobrada ( $\lambda$ =532nm) gerando pulsos de 7ns foi utilizado como fonte de bombeio para o laser de cristal líquido colestérico. A taxa de repetição do laser de bombeio era de 2Hz. Dois polarizadores e uma placa de meia onda foram colocados no caminho óptico do feixe de bombeio para controlar a potência de bombeio. Um divisor de feixes foi utilizado para desviar parte do feixe de bombeio a fim de se medir a energia através de um medidor de energia (Molectron Opti-Mum 4001). O feixe de bombeio era acoplado à fibra por uma lente de distância focal de 1cm, sendo guiado através da fibra para o sistema fibra-CLCL-fibra. A montagem experimental utilizada para o bombeio e análise do laser CLC operando como um dispositivo acoplado a fibra óptica é mostrada na Fig. 6.17.



Fig. 6.17. Montagem experimental utilizada para realização do bombeio do laser CLC e caracterização do dispositivo acoplado a fibra óptica.

O sistema fibra-CLC-fibra foi posicionado em cima de uma placa quente (Instec) para introduzir variações na temperatura, sendo estas variações controladas através de um computador. As variações na temperatura possuíam uma precisão de 0.01°C. Um microscópio óptico foi utilizado para inspecionar o ajuste da espessura entre as fibras ópticas, de forma que o laser CLC tivesse uma espessura de aproximadamente 20µm. Depois de ajustada a espessura, as terminações das fibras de entrada e saída eram fixadas.

Um medidor de potência (Newport 835 Optical Power Meter) com um detector de silício (Newport 818SL) foi utilizado para medir a potência média de bombeio na saída da fibra óptica sendo este valor de aproximadamente 40nW. A emissão laser do CLC ( $\lambda_e$ ) na fibra de saída foi focalizada na abertura de entrada do espectrômetro TRIAX 550 para a caracterização da emissão.

A Fig. 6.18 mostra a imagem da montagem experimental utilizada para acoplar luz da fonte de bombeio em uma das extremidades da fibra óptica do sistema fibra-CLC-fibra. As imagens inseridas na Fig. 6.18 mostram o laser de CLC e a fibra óptica iluminada durante o bombeio e o feixe da emissão laser do CLC.



Fig. 6.18. Imagem do sistema de acoplamento da luz de bombeio na fibra óptica. As imagens inseridas mostram a fibra óptica e o laser de CLC iluminados durante o bombeio e o feixe gerado pela emissão laser do CLC.

A banda de reflexão apresentada na Fig. 6.19 foi medida a partir de uma célula com alinhamento homogêneo para a mesma amostra utilizada na medida da emissão laser do CLC. A largura da banda de reflexão é de 73.4nm e está centrada em (558.3  $\pm$  0.3)nm.

A emissão laser do sistema fibra-CLC-fibra [64] para a amostra preparada com cristais líquidos BL061 e E7 dopado com corante DCM ocorre na borda da banda de reflexão com menor energia como mostrado na Fig. 6.19. O pico da emissão laser do CLC está centrado em  $(601.2 \pm 0.3)$ nm e a largura de banda deste pico é de 0.4nm.



Fig. 6.19. Banda de reflexão e emissão laser do CLC acoplado a fibra óptica.

Para se analisar a dependência da temperatura da emissão laser no sistema fibra-CLC-fibra como um sensor de temperatura, variações na temperatura externa foram realizadas com o auxílio da placa quente. A Fig. 6.20 mostra o comprimento de onda da emissão laser CLC devido às variações na temperatura externa do sensor [65].

De acordo com a Fig. 6.20, a dependência do comprimento de onda da emissão laser do CLC com a temperatura para amostra preparada com 85% em peso de BL061 e 15% em peso de E7, apresenta um mínimo em aproximadamente 32°C. Entretanto, o comprimento de onda da emissão laser é dado pela relação entre o índice de refração extraordinário ( $n_e$ ) e o passo da estrutura helicoidal do cristal líquido (p). Porém, o índice de refração extraordinário de um cristal líquido com birrefringência positiva ( $n_e$ > $n_o$ ) decresce monotonicamente com a temperatura [33], como pode ser observado na Fig. 5.4, portanto, a presença de um mínimo na dependência da emissão laser não era esperado.



Fig. 6.20. Resposta do comprimento de onda do laser CLC devido a variação na temperatura para uma mistura composta de 85% em peso de BL061 e 15% em peso de E7.

O comportamento anômalo observado no resultado da dependência do comprimento de onda da emissão laser com a temperatura para amostras preparadas com cristal líquido colestérico BL061 e cristal líquido nemático E7 não inviabiliza o desenvolvimento de um sensor de temperatura. A resposta observada pode ser apenas uma característica do material. Desta forma, apresentaremos na seção 6.7 resultados de medidas realizadas para a dependência do comprimento de onda da emissão laser

do CLC com a temperatura para amostras preparadas com diferentes materias, BL087 (nemático) e BL088 (colestérico) dopado com corante DCM.

Para uma completa análise do comportamento anômalo observado na dependência com a temperatura da emissão laser do CLC é necessário verificar também a dependência do passo com a temperatura. Entretanto, a dependência do passo da hélice com a temperatura para a mistura utilizada nas medidas não era conhecida. Desta forma, foram realizadas investigações para determinar o comportamento desta grandeza em função da temperatura.

# 6.6 Determinação do passo da hélice

#### 6.6.1 Montagem experimental

O método utilizado para determinar o valor do passo da estrutura periódica do cristal líquido dopado com corante foi o Cano-wedge descrito na seção 5.5. As células utilizadas nestas medidas eram formadas por vidros revestidos com ITO e poliamida. O processo de fricção foi aplicado na poliamida de forma a obter um alinhamento homogêneo do cristal líquido na superfície do substrato. Um único pedaço de mylar com espessura de 23µm foi usado em uma das bordas da célula, desta forma, a geometria da célula era de uma "cunha" plana. À temperatura ambiente, a mistura de 85% em peso de cristal líquido colestérico BL061 e 15% em peso de cristal líquido nemático E7 dopado com 1.5% em peso de corante DCM foi inserida na célula. Para eliminação dos defeitos, a célula era submetida a um aquecimento até a temperatura de transição (80°C) para a fase isotrópica, e em seguida, era resfriada lentamente a uma taxa de 0.03°C/min. A Fig. 6.21 foi obtida através de um microscópio óptico e mostra as linha de disclinação formadas na célula em forma de uma cunha plana.



Fig. 6.21. Imagem das linhas de disclinações numa célula com forma de cunha plana preenchida com uma mistura de cristal líquido colestérico BL061 e nemático E7 dopado com 1.5% em peso de corante DCM. Imagem obtida através da utilização de um microscópio óptico.

## 6.6.2 Resultados e Discussões

Partindo do fato de que a espessura máxima na célula construída é de 23µm e considerando que a variação da distância entre as linhas é uniforme, podemos construir um gráfico do número de linhas de disclinação versus espessura como mostrado na Fig.6.22.

O meio passo (p/2) do cristal líquido colestérico pode ser determinado a partir do ângulo ( $\alpha$ ) da cunha e da espessura da célula (d) através da seguinte relação:

$$tg\alpha = \frac{d}{m} = \frac{p}{2} \tag{6.1}$$

onde m é o número de linhas de disclinações. A partir desta relação, o valor determinado para o passo da hélice para o material utilizado à temperatura ambiente foi de 321.6nm.



Fig. 6.22. Espessura da célula versus número de linhas de disclinações.

Variando a temperatura externa da célula contendo a mistura de cristal líquido é possível obter a dependência do passo da hélice com a temperatura. A Fig. 6.23 mostra a dependência do passo da hélice com a temperatura da mistura de 85% em peso BL061 e 15% em peso E7 dopada com corante. Pode-se observar na Fig. 6.23, que o passo da hélice apresenta um comportamento constante até 32°C. Acima 32°C o passo cresce monotonicamente até 68°C e em seguida diminui rapidamente devido a transição de fase cristal líquido para a fase isotrópica.



Fig. 6.23. Dependência do passo da hélice com a temperatura da mistura de composta por 85% em peso de BL061 e 15% em peso de E7.

Durante o estudo da dependência do passo da hélice com a temperatura foi observado que as linhas de disclinação não eram equidistantes. A separação entre as linhas aumenta monotonicamente na direção em que a espessura da célula diminui. Desta forma, posicionou-se a célula em um suporte e mediu-se a posição das linhas de disclinação com o auxílio de um micrômetro ( $\pm 0.01$ mm) sob a inspeção de um microscópio óptico.

A Fig. 6.24 mostra a dependência da posição das linhas de disclinação com o número da linha. É possível observar que o espaçamento entre as linhas não é linear. Para que uma medida mais precisa do passo fosse feita seria necessário determinar o ângulo  $\alpha$  através de um método interferométrico [66].



Fig. 6.24. Gráfico da posição versus número de linhas de disclinações para uma amostra de BL061 e E7 dopada com corante.

A fim de se analisar o efeito do corante sobre o passo da hélice nas misturas de cristal líquido foi também realizada medida da dependência do passo p com a temperatura para a mesma mistura de cristais líquidos sem a presença do corante DCM, como mostrado na Fig. 6.25.

Pode-se observar que o passo para a mistura composta por 85% e 15% em peso de BL061 e E7, respectivamente, sem corante cresce rapidamente até 38°C, seguido de um aumento mais lento até 75°C. Entretanto, a presença do corante não altera a temperatura de transição de fase entre os estados cristal líquido e líquido isotrópico.



Fig. 6.25. Dependência do passo da estrutura periódica com a temperatura para uma amostra sem corante.

De forma a entender o comportamento anômalo observado na dependência com a temperatura da emissão laser do CLC foi medido a dependência do passo da hélice com a temperatura para uma mistura de cristal líquido com corante. Pode-se observar na Fig. 6.23, que o passo da hélice apresenta um comportamento constante até 32°C. Acima deste valor, o passo cresce monotonicamente até 68°C e em seguida diminui rapidamente devido a transição de fase entre o estado cristal líquido para o estado líquido isotrópico do material [67].

A borda da banda de reflexão é determinada por  $\lambda_{-} = n_e p$ . Na região onde o passo é constate, a dependência da emissão laser do CLC é dominada pelo índice de refração extraordinário que decresce com o aumento da temperatura. Entretanto, acima de 32°C, o passo predomina sobre o índice de refração provocando uma mudança no valor do comprimento de onda da emissão laser.

A variação obtida no comprimento de onda da emissão laser do CLC para amostras preparadas com cristal líquido colestérico BL061 e nemático E7 não seria adequada para ser utilizada como um sensor para monitorar a temperatura. Isso se deve ao fato da resposta da emissão laser do CLC com a temperatura ser não linear e ser pequena para a região analisada. A fim de encontrar um material mais adequado para as nossa finalidades, outro material foi analisado.

# 6.7 Emissão laser do CLC em células de vidro

## 6.7.1 Montagem experimental

O material utilizado nesta parte do trabalho era uma mistura composta por cristal líquido nemático BL087 e cristal líquido colestérico BL088. A mistura desses cristais líquidos sem a dopagem de corante foi estudado por Schlangen e colaboradores [68]. Eles investigaram a dependência do passo da hélice, dos índices de refração ordinário e extraordinário e a permissividade dielétrica com a temperatura. Entretanto, a mistura de BL087 e BL088 utilizada neste trabalho será dopado com corante DCM sendo este material o meio de ganho do laser de cristal líquido colestérico sem espelhos.



Fig. 6.26. Montagem experimental utilizada para verificar a dependência da emissão laser do CLC com a temperatura para uma amostra dopada com DCM composta por aproximadamente 10% de BL087 e 90% de BL088, em peso.

Com a finalidade de verificar a resposta da variação da emissão laser do CLC de maneira rápida, utilizou-se a célula contendo a mistura composta por 89.15% em peso de BL088 e 10.85% em peso de BL087 dopada com 0.94% em peso de corante DCM (amostra G – ver tabela 1) posicionada na placa quente como mostra a Fig. 6.26. Um laser de Nd:YAG (Quantel International), Q-Switched com freqüência dobrada ( $\lambda$ =532nm) gerando pulsos de 7ns foi utilizado como fonte de bombeio para o laser de cristal líquido colestérico. A taxa de repetição do laser de bombeio era de 2Hz. Dois polarizadores e uma placa de meia onda foram colocados utilizados para controlar a potência de bombeio. Um divisor de feixes foi utilizado para desviar parte do feixe de bombeio a fim de se medir a energia através de um detector de energia (Molectron Opti-Mum 4001). O feixe de bombeio era acoplado à fibra por uma lente de distância focal de 1cm. A célula, contendo o laser de cristal líquido, juntamente com a placa quente foi posicionada de modo a formar um ângulo diferente de 90° com o feixe de bombeio, de forma que o feixe de bombeio não fosse focalizado no espectrômetro.

# 6.7.2 Resultados e Discussões

A célula utilizada na medida possuía uma espessura de 23µm. A dependência do comprimento de onda da emissão laser do CLC com a temperatura para a amostra G cujas concentrações de cristal líquido e corante encontram-se na tabela 6.1 é mostrada na Fig. 6.27.

Pode-se observar a presença de saltos discretos seguidos de suaves decaimentos na dependência da temperatura para a emissão laser do CLC [69]. De forma a compreender esse comportamento, uma outra célula com 12µm de espessura foi construída para que se fizesse uma verificação da medida da emissão laser do CLC realizada.



Fig. 6.27. Dependência da temperatura para a emissão laser do CLC de uma amostra composta de BL087 e BL088 dopada com corante inserida numa célula de 23μm com alinhamento homogêneo.

A célula utilizada foi tratada com poliamida seguida do processo de fricção de forma que as moléculas dos cristais líquidos adquirissem um alinhamento homogêneo na superfície do substrato. O espaçamento entre os dois substratos foi obtido com a utilização de folhas de mylar de 12µm de espessura posicionadas em extremidades opostas dos substratos. Foi utilizada a mesma montagem experimental (Fig. 6.26) utilizada na medida da amostra com espessura de 23µm.

O resultado da dependência da temperatura para o comprimento de onda da emissão laser do CLC nesta célula com 12µm de espessura é mostrado na Fig. 6.28. Pode-se observar novamente a presença dos saltos discretos seguidos de suaves decaimentos na dependência com a temperatura.



Fig. 6.28. Dependência da temperatura para a emissão laser do CLC para uma célula de 12μm de espessura para a amostra G (Tabela 1).

O comportamento apresentado pela emissão laser do CLC quando células de vidros são utilizadas nas medidas não era esperado. A fim de compreender o comportamento apresentado foi realizada uma medida para determinar a dependência do passo da hélice para uma mistura de BL087 e BL088 em função da temperatura. Os valores do passo da estrutura periódica e dos índices de refração ordinário e extraordinário em função da temperatura para amostra sem corante são mostrados na tabela 6.2 [68].

Temperatura [°C]	p [nm]	n <sub>o</sub>	n <sub>e</sub>
10	352	1.5280	1.7552
20	354	1.5280	1.7483
30	355	1.5280	1.7475
40	362	1.5249	1.7293
50	371	1.5250	1.7166
60	379	1.5247	1.6961
70	386	1.5268	1.6743
80	395	1.5302	1.6417

Tabela 6.2. Valores do passo da hélice e índices de refração ordinário e extraordinário para uma mistura de 10% em peso de BL087 e 90% em peso de BL088 sem a presença de corante [68].

De acordo com medidas realizadas anteriormente, sabe-se que a presença do corante altera a dependência do passo com a temperatura. O método do Cano-wedge foi utilizado para a realização da medida do passo com a variação da temperatura para uma amostra com espessura máxima de 23µm. A Fig. 6.29 mostra a dependência do passo da estrutura periódica em função da temperatura externa aplicada para a amostra G (89.15% em peso de BL088 e 10.85% em peso de BL087). O valor do passo da hélice é de aproximadamente 340nm, à temperatura ambiente.



Fig. 6.29. Dependência do passo da hélice com a temperatura para mistura G composta por BL087 e BL088 dopada com corante.

Durante a medida realizada para obter a dependência do passo com a temperatura, observou-se que o número de linhas de disclinações presente na célula diminuía com o aumento da temperatura. Sendo assim, pode-se dizer que os saltos observados na emissão laser do CLC estão relacionados com a variação do passo da hélice resultante de uma variação na orientação do director na superfície do vidro. Consequentemente, as variações observadas no comprimento de onda da emissão laser podem estar relacionadas com o ancoramento do cristal líquido na superfície do substrato.

Como discutido na seção 5.7, acredita-se que os saltos presentes na dependência do comprimento de onda da emissão laser sejam devido às mudanças na orientação do director na superfície da célula [59], enquanto que os decaimentos observados sejam devido a dependência do emissão laser do CLC com o índice de refração extraordinário, que decresce monotonicamente.

Uma descrição quantitativa pode ser obtida através da competição entre o torque do material volumétrico, originado da dependência do passo da estrutura periódica com a temperatura, e o torque da superfície de ancoramento.

Foi realizada uma simulação numérica [70] da dinâmica do parâmetro de ordem. Nesta simulação considera-se a energia livre por unidade de área dada por:

$$F(T) = 2W_s(\varphi) + \frac{2K_{22}}{d} [\varphi(T) - \varphi_0(T)]^2$$
(6.2)

lembrando que  $K_{22}$  é a constante elástica de Frank para torção,  $W_S(\phi)$  é o potencial de ancoramento da superfície,  $\phi$  é o ângulo de desvio com respeito a direção de alinhamento na superfície de ancoramento e  $\phi_0(T)$  é o ângulo de deflexão do director na superfície da camada com relação a direção de alinhamento na ausência da uma superfície de ancoramento. Na simulação numérica, o potencial de ancoramento da superfície era descrito por:

$$W_{s}(\varphi) = \frac{1}{2} W \operatorname{sen}^{2} [\varphi(T) - \varphi_{0}(T)]$$
 (6.3)

onde W é a amplitude do potencial de ancoramento do cristal líquido na superfície do substrato. Como uma primeira aproximação,  $q_0$  é igual a  $1.87 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ , sendo obtido a partir do valor inicial do passo obtido experimentalmente a uma temperatura ambiente. Para realizar a simulação, considerou-se uma dependência linear de  $q_0$  com a temperatura e o índice de refração extraordinário constante com a temperatura  $(n_e=1.7)$ . Vale lembrar que  $\varphi=qd$ , onde d é a espessura da célula. A dependência do

comprimento de onda na borda de menor energia da banda de reflexão para diversas temperaturas obtida através da simulação numérica é mostrada na Fig. 6.30.



Fig. 6.30. Resultado da simulação numérica realizada para a obtenção da dependência da temperatura no comprimento de onda da emissão laser.

A simulação apresenta o mesmo comportamento qualitativo dos resultados experimentais, isto é, pode-se observar a presença de saltos discretos quando uma determinada temperatura é atingida. O comportamento decrescente presente entre os saltos na dependência do comprimento de onda da emissão laser do CLC com a temperatura está relacionado com a dependência da emissão laser com o índice de refração extraordinário.

Sabe-se que o índice de refração extraordinário decresce monotonicamente com a temperatura. Desta forma, de acordo com o resultado da simulação numérica, podemos afirmar que os saltos obtidos nos resultados experimentais da dependência do comprimento de onda da emissão laser do CLC com a temperatura são devido ao ancoramento forte do cristal líquido na superfície do vidro. Para compreender melhor o comportamento do comprimento de onda da emissão laser do CLC podemos analizar a competição entre os torques produzidos, segundo a equação 6.2, pelo cristal líquido volumétrico ( $\tau_V$ ) e pela superfície de ancoramento ( $\tau_S$ ) [71].

O torque produzido pela superfície de ancoramento ( $\tau_s$ ) é periódico com o ângulo de deflexão, sendo representado por pela função seno. Considerando apenas o torque de superfície, a parte crescente da função seno são pontos estáveis onde pode ocorrer emissão laser do CLC. Entretanto, os pontos de máximos e a parte decrescente da função representam pontos de instabilidade, isto é, pontos onde não pode ocorrer emissão laser do CLC.

O torque produzido pelo cristal líquido volumétrico ( $\tau_V$ ) varia linearmente com o ângulo de deflexão do director na superfície de ancoramento. O coeficiente linear desta reta é dado por K<sub>2</sub>q<sub>0</sub>, onde K<sub>2</sub> é a constante de Frank e q<sub>0</sub> é o número de onda determinado para o cristal líquido volumétrico a uma determinada temperatura T<sub>i</sub> (i = 0, 1, 2..) na ausência de uma superfície de ancoramento. Variando lentamente a temperatura de T<sub>0</sub> para T<sub>1</sub>, conforme representado na Fig. 6.31, o valor de q<sub>0</sub> irá variar lentamente, desta forma, a reta que representa o torque volumétrico será lentamente deslocada no eixo das ordenadas (y).

A Fig. 6.31 mostra os torques devido à superfície de ancoramento  $\tau_s$  (linha contínua) e devido ao cristal líquido volumétrico  $\tau_V$  (linha pontilhada). Os pontos de interseção entre as curvas referentes aos torques representam pontos de estabilidade na competição entre os torques nos quais ocorre emissão laser do CLC. Por causa da instabilidade nos pontos de máximo da função seno que representa o torque devido à superfície de ancoramento, o sistema tende a procurar um novo ponto de estabilidade. Este novo ponto de estabilidade estará localizado na parte crescente do pico seguinte da função seno, sendo representado por um ponto aberto (O) na Fig. 6.31. Esta variação brusca na direção do ângulo de deflexão representa variação na direção do director, e consequentemente, no comprimento de onda da emissão laser do CLC.



Fig. 6.31. A linha contínua representa o torque produzido pela superfície de ancoramento ( $\tau_s$ ), enquanto que a linha pontilhada representa o torque volumétrico ( $\tau_v$ ). Os pontos fechados ( $\bullet$ ) indicam os pontos de estabilidade na competição entre os torques, enquanto o ponto aberto ( $\bigcirc$ ) indica ponto de instabilidade devido ao torque superficial.

Se compararmos os gráficos da Fig. 6.27 e 6.30 que representam o resultado experimental e teórico da dependência do comprimento de onda da emissão laser do CLC com a temperatura, pode-se notar a presença de um número maior de saltos no modelo teórico. A fim de obter uma melhor concordância dos resultados experimentais com o teórico, seria necessário levar em conta na simulação a dependência do índice de refração extraordinário com a temperatura, uma vez que este valor decresce lentamente com a temperatura, como mostrado na Fig. 5.3. Além disso, uma outra modificação que poderia incrementar o resultado teórico é a determinação da forma correta da dependência de  $q_0$  com a temperatura, uma vez que esta dependência foi suposta linear como uma primeira aproximação. A determinação da dependência de  $q_0$  com a temperatura é possível através da medida da dependência do passo da hélice com a temperatura.

A presença de saltos não foi observada na dependência do comprimento de onda da emissão laser do CLC com a temperatura quando o laser de CLC foi acoplado a fibra óptica. Este comportamento pode ser explicado através do ancoramento obtido na extremidade da fibra óptica. Devido a fragilidade das fibras ópticas, o processo de fricção aplicado na extremidade da fibra não pode ser realizado com a mesma intensidade do realizado nos vidros utilizados na fabricação das células. Desta forma, o ancoramento obtido nas fibras não era forte o suficiente para provocar uma variação brusca no número de passos da estrutura helicoidal, mas permitia uma variação suave do passo devido a variação da temperatura.

Neste capítulo, foram realizadas medidas da dependência com a temperatura do comprimento de onda da emissão laser de duas misturas de cristal líquido colestérico. Observamos que é possível utilizar amostras preparadas a partir de uma mistura de cristal líquido colestérico BL088 e nemático BL087 dopadas com corantes para serem utilizadas como o elemento sensor de temperatura. A resposta da emissão laser para este material é de 0.42nm/°C enquanto que para misturas com BL061 e E7 é de 0.22nm/°C. Ambos materiais não apresentam uma dependência linear da emissão laser do CLC com a temperatura. Os estudos da dependência da temperatura mostraram a influência do ancoramento na superfície do substrato do cristal líquido na emissão laser do CLC, sendo então, um fator importante no desenvolvimento do dispositivo. Entretanto, nossas experiências mostraram também a viabilidade de se utilizar laser de cristal líquido colestérico como um elemento sensor de temperatura quando acoplado a fibras ópticas.