

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

Dissertação de Mestrado

**Modos ressonantes em filmes de  
cristais líquidos colestéricos  
contendo deformações Gaussianas  
no Pitch.**

Rafael Rocha da Silva

Maceió  
2010

Rafael Rocha da Silva

Modos ressonantes em filmes de  
cristais líquidos colestéricos  
contendo deformações Gaussianas  
no Pitch.

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Física da Universidade Federal de Alagoas,  
como parte dos créditos para a obtenção do  
título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Maceió  
2010

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecária: Lucia Lima do Nascimento**

S586m Silva, Rafael Rocha da.  
Modos ressonantes em filmes de cristais líquidos colestéricos contendo deformações Gaussianas no Pitch / Rafael Rocha da Silva, 2010.  
111 f.: il. tabs., grafs.

Orientador: Ítalo Marcos Nunes de Oliveira.  
Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) — Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2010.

Bibliografia: f. 104 – 111.

1. Óptica de cristais. 2. Cristais colestéricos. 3. Cristais líquidos.  
I. Título.

CDU: 531.746.6



Universidade Federal de Alagoas  
Instituto de Física  
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões  
Cidade Universitária  
Tabuleiro dos Martins  
57072-970 Maceió - AL, Brasil  
FONE : (82) 3214-1423/FAX: 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***“Modos ressonantes em filmes de cristais líquidos colestéricos  
contendo deformações Gaussianas no Pitch”***

por

*Rafael Rocha da Silva*

A Banca Examinadora composta pelos professores Ítalo Marcos Nunes de Oliveira (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Iram Marcelo Gléria, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Eudenilson Lins de Albuquerque do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Fábio Marcel Zanetti, do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas/Pólo Arapiraca,, consideram o candidato aprovado com grau “ *A* ”.

Maceió, 02 de setembro de 2010

*Ítalo Marcos Nunes de Oliveira*  
Prof. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira

*Iram Marcelo Gléria*  
Prof. Iram Marcelo Gléria

*Eudenilson Lins de Albuquerque*  
Prof. Eudenilson Lins de Albuquerque

*Fábio Marcel Zanetti*  
Prof. Fábio Marcel Zanetti

*A meus pais pelo legado maior: amor, fé, moral, cultura e determinação*

## Agradecimentos

Agradeço especialmente a Deus pelo auxílio durante a caminhada de mais essa etapa.

Agradeço a meus pais Nelson Francisco da Silva e Valdilé Soares Rocha que sempre acreditaram em mim. A meus irmãos, Carlos Alberto e Karollyne pela presença nas horas alegres e tristes. Agradeço aos demais familiares pelo apoio constante.

Agradeço ao professor Ítalo Nunes de Oliveira, meu orientador, pelo apoio, confiança, orientação e aprendizado durante esse período. Ao professor Fábio Zanetti, pelas discussões e auxílio computacional, sem o qual este trabalho não seria possível. Aos demais professores ligados à minha formação, em especial ao professor Luizdarcy de Matos Castro e Carlos Takiya pelo incentivo e amizade.

Agradeço aos amigos Felipe França, Ueslen Rocha, Gentil II, Wandearley Dias, Maria Socorro, Elton Malta, Edmilson Vidal, Cícero Julião, Thaíla Figueiredo, Carlos Alberto, Ana Paula, Wesley Queiroz e Wagner Ferreira pela amizade e momentos de descontração. Aos demais amigos da pós-graduação pela agradável convivência.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada, ao Grupo de Física Teórica e Computacional, ao Instituto de Física, bem como o apoio financeiro do CNPq.

## Resumo

Neste trabalho, o método da matriz de Berreman foi utilizado para obter os coeficientes de transmissão e reflexão em um cristal líquido colestérico contendo defeitos estruturais. Mais especificamente, foi investigado como um perfil Gaussiano no pitch afeta as propriedades ópticas de filmes colestéricos. Nossos resultados demonstram que o espectro de transmissão de sistemas colestéricos exibe uma forte dependência com os parâmetros que caracterizam o perfil Gaussiano, tais como a largura e a posição central da deformação. Os efeitos associados com a inserção de múltiplos defeitos Gaussianos também foram investigados, assim como o diagrama de cromaticidade destes sistemas. Os resultados obtidos demonstram que um perfil Gaussiano no pitch é uma excelente alternativa para a produção e sintonia de modos ressonantes, com potencial aplicação no desenvolvimento de novos dispositivos eletro-ópticos baseados em sistemas colestéricos.

**Palavras-chave:** Cristais Líquidos Colestéricos, Cristais Fotônicos, Defeitos

## *Abstract*

In this work, we use the Berreman's Matrix method to obtain the reflection and transmission coefficients in a cholesteric liquid crystal film containing structural defects. In particular, we investigate how a Gaussian pitch profile affects the optical properties of cholesteric films. Our results show that a pair of defect modes emerges inside the band-gap as the modulation width is increased. In addition, we observe that the reflection spectrum of cholesteric systems exhibits a strong dependence on the parameters of the Gaussian profile, such as the amplitude and the center position. The effects associated with the insertion of multiple Gaussian defects have been also studied and the chromaticity diagram has been computed. Our results demonstrate that a Gaussian pitch profile is excellent alternative to generate and tune defect modes, with a potential application in the design of new eletro-optical devices based on cholesteric systems.

**Keywords:** Cholesteric liquid crystals, Photonic crystals, Defects



# Sumário

<b>1</b>	<b>Cristais Líquidos</b>	<b>9</b>
1.1	Introdução . . . . .	9
1.2	Classificação dos cristais líquidos . . . . .	12
1.2.1	Cristais Líquidos Termotrópicos . . . . .	12
1.2.2	Cristais Líquidos Liotrópicos . . . . .	18
1.2.3	Cristais Líquidos Poliméricos . . . . .	21
1.3	Principais Fases Líquido Cristalinas . . . . .	22
1.3.1	Fase Nemática . . . . .	22
1.3.2	Fase Colestérica . . . . .	24
1.3.3	Fases Esméticas . . . . .	26
1.4	Objetivos . . . . .	30
<b>2</b>	<b>Propriedades Ópticas da Fase Colestérica</b>	<b>32</b>
2.1	Introdução . . . . .	32
2.2	Fase Colestérica: Pseudo Cristal Fotônico auto-organizado . . . . .	34
2.2.1	Condição de Bragg . . . . .	36
2.2.2	Reflexão e Transmitância . . . . .	40
2.2.3	Sensibilidade a agentes externos . . . . .	41
2.3	Modos Ressonantes . . . . .	47
2.3.1	Analogia com Sistemas Desordenados . . . . .	47

---

2.3.2	Defeitos na Estrutura Colestérica . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Formalismo de Berreman</b> . . . . .	<b>66</b>
3.1	Introdução . . . . .	66
3.2	Equação de Berreman . . . . .	68
3.3	Equação de Berreman em meio não magnético com tensor dielétrico constante . . . . .	78
3.4	Reflectância e Transmitância . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Resultados</b> . . . . .	<b>85</b>
4.1	Deformação Gaussiana no Pitch . . . . .	85
4.2	Múltiplas Deformações Gaussianas . . . . .	91
4.3	Diagrama de Cromaticidade . . . . .	95
<b>5</b>	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>101</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>105</b>

# Capítulo 1

## Cristais Líquidos

### 1.1 Introdução

Uma ampla classe de materiais orgânicos opticamente ativos vem despertando um enorme interesse de pesquisadores de diferentes áreas do conhecimento. Em particular, uma especial atenção tem sido dada a materiais cuja absorção, transmissão ou reflexão de ondas eletromagnéticas sejam controláveis, devido ao seu enorme potencial para aplicação em novos dispositivos tecnológicos. De fato, a síntese de novos compostos e a tentativa de aprimorar o desempenho dos dispositivos já existentes demonstram a relevância dos estudos sobre as propriedades ópticas de sistemas orgânicos. Isto porque estes sistemas apresentam uma rica fenomenologia associada à absorção, a transmissão e a emissão de luz. Tais características são importantes para desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos [1] e fotônicos [2; 3].

Certos materiais orgânicos diferem dos demais por não apresentarem uma transição de fase direta do estado sólido para o estado líquido. Em particular, compostos orgânicos formados por moléculas com algum grau de anisotropia estrutural ou química exibem uma sequência de transições de fase entre os estados sólido cristalino e o líquido

isotrópico. Estes estados de agregação intermediários são chamados de cristais líquidos e caracterizam-se por possuírem propriedades mecânicas e ópticas similares as observadas na fase sólida cristalina e na líquida isotrópica (ver figura 1.1). Formalmente, cristais líquidos correspondem a um estado da matéria existente entre a fase cristalina e líquida caracterizada pela perda parcial ou completa da ordem posicional dos sólidos cristalinos, conservando a ordem orientacional das moléculas constituintes. Esta ordem orientacional garante ao cristal líquido estabilidade mecânica semelhante aos sólidos ao mesmo tempo que permite a característica de fluidez dos líquidos.

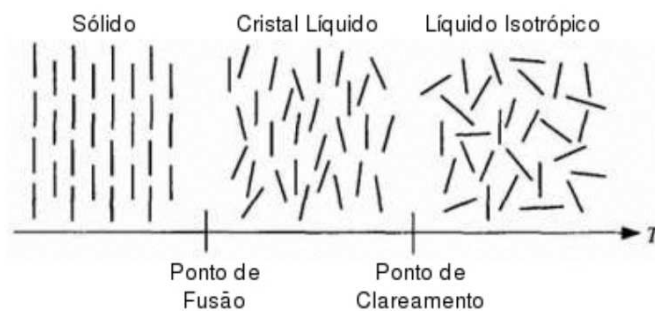


Figura 1.1: Esquema das possíveis fases sólida, líquida-cristalina e líquida isotrópica de uma substância composta por moléculas em forma de bastão [4]

As primeiras observações das fases liquido-cristalinas datam entre 1850 e 1888, quando alguns poucos pesquisadores europeus investigavam os fenômenos que ocorrem durante o derretimento de compostos orgânicos. Em 1850, o químico alemão W. Heintz estudando gorduras naturais notou que estas possuem um comportamento de fusão incomum, exibindo dois pontos de fusão bem definidos. Na mesma época, o oftalmologista germânico C. Mettenheimer reportou que fibras nervosas fluíam quando imersas em água, a partir de estudos de sistemas biológicos por meio de um microscópio. Com o objetivo de estudar o processo de cristalização de materiais, o físico alemão Otto Lehmann construiu um microscópio que permitia controlar as pequenas variações de temperatura. Lehmann observou que algumas substâncias antes de cristalizar apresentavam uma forma amorfa e conjecturou que esse fenômeno estava relacionado de alguma forma com a transição da

fase líquida para a fase sólida. O sucesso do microscópio de Lehmann é conhecido no meio científico como um excelente exemplo de como o desenvolvimento tecnológico pode afetar dramaticamente o curso da ciência. Outros experimentos realizados com derivados do colesterol revelaram que tais derivados apresentavam cores diferentes quando resfriados. Em nenhum destes experimentos, a possível existência de outra fase da matéria foi associada aos fenômenos observados [4].

Os créditos para a “descoberta” dos cristais líquidos são atribuídos ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer, que investigava a função do colesterol nas plantas. Ele notou a existência de dois pontos de fusão diferentes para a substância durante o estudo do processo de fusão do benzoato de colesterila. O primeiro ponto de fusão ocorria a  $145,5^{\circ}\text{C}$  e dava origem a um fluido turvo e viscoso. O segundo ponto de fusão ocorria a  $178,5^{\circ}\text{C}$  e um fluido transparente e menos viscoso podia ser observado. Conhecendo os trabalhos de Lehmann, Reinitzer enviou amostras para que Lehmann as observasse em seu microscópio. Tanto Reinitzer [5], quanto Lehmann [6] obtiveram os mesmos resultados e a existência de um novo estado de agregação da matéria foi proposta.

Outra importante contribuição foi dada pelo químico alemão Daniel Vorlander [7], que sintetizou muitos compostos líquido-cristalinos. Em particular, Vorlander foi o primeiro a perceber que um único composto poderia apresentar mais de uma fase líquido-cristalina. Além disso, ele identificou que a geometria em forma de bastão das moléculas parecia ser determinante para que os compostos apresentassem estados líquido-cristalinos. Estes resultados motivaram os trabalhos do físico Emil Bose, que construiu uma teoria completa sobre os cristais líquidos, baseada em sua estrutura molecular. Em 1922, Georges Freidel [8] descreveu e organizou as diferentes fases líquido-cristalinas na forma que são conhecidas hoje.

As moléculas que podem formar cristais líquidos são chamadas de mesógenos e devem possuir alguma anisotropia estrutural, como por exemplo um bastão ou um disco. Quando as moléculas tem um formato semelhante a um bastão rígido são chamadas de

mesógenos calamíticos e se orientam ao longo de seu eixo maior. Já as moléculas em formato de disco são chamadas de discóides e tendem a orientar-se ao longo do seu eixo menor. Os diferentes tipos de cristais líquidos podem ser classificados de acordo com a ordem orientacional e posicional dessas moléculas. Dentro de uma grande variedade de mesofases destacam-se os cristais líquidos nemáticos, esméticos e colestéricos. As propriedades destas fases serão abordadas com mais detalhes nas próximas seções. Neste capítulo apresentaremos os conceitos fundamentais da física dos cristais líquidos, sua classificação e principais fases, fazendo uma breve revisão sobre suas propriedades físicas.

## 1.2 Classificação dos cristais líquidos

Os cristais líquidos dividem-se em dois grandes grupos: os Termotrópicos e os Liotrópicos. Nos cristais líquidos termotrópicos, as transições de fase ocorrem exclusivamente por meio da variação da temperatura da amostra. Nos cristais líquidos liotrópicos, as transições de fase ocorrem por meio da variação da temperatura ou da concentração de um composto numa mistura [9]. A fase líquido-cristalina é também observada em sistemas formados por dispersões coloidais de macromoléculas ou em sistemas poliméricos dopados com compostos termotrópicos, estes sistemas são chamados de cristais líquidos poliméricos.

### 1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

A nomenclatura dos cristais líquidos termotrópicos se deve ao fato de que o comportamento mesomórfico é induzido por variações na temperatura da amostra. Nestes sistemas, a anisotropia geométrica na estrutura molecular é uma constante, sendo um dos fatores determinantes para o surgimento do mesomorfismo. A partir da forma ge-

ométrica das moléculas, os cristais líquidos termotrópicos foram classificados em dois grupos principais: os calamíticos e os discóticos.

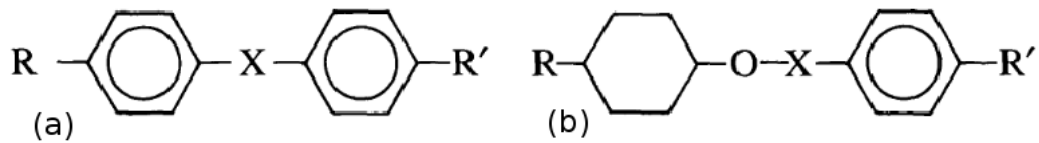


Figura 1.2: Estrutura geométrica de um cristal líquido calamítico [10]: (a) moléculas formadas por dois anéis aromáticos e (b) moléculas formadas por um anel aromático e um grupo cíclico saturado. Aqui R representa as cadeias alifáticas, R' representa o grupo terminal e X é a cadeia de ligação que une as duas estruturas cíclicas.

Um cristal líquido termotrópico calamítico possui moléculas em forma de bastão, onde uma fração de seu comprimento é rígida e apresenta uma forma alongada. A figura 1.2 mostra a estrutura geométrica básica deste tipo de cristal líquido. Em particular, podemos identificar a existência de dois grupos cíclicos que podem corresponder a dois anéis aromáticos, ou ainda a um anel aromático e um ciclohexano. Além disso, identifica-se uma cadeia lateral R, o grupo terminal R' e uma cadeia de ligação X.

A cadeia lateral R é orgânica, aberta e alifática podendo ser polar ou apolar. A temperatura de transição e a variedade de mesofases de um composto estão diretamente relacionados com o comprimento e a flexibilidade da cadeia lateral. Enquanto cadeias com pouco carbono favorecem a fases líquido-cristalinas que apresentam apenas ordenamento orientacional, cadeias mais longas favorecem a fases com ordem orientacional e posicional. Embora o comportamento termodinâmico seja fortemente influenciado pela cadeia lateral, as propriedades eletromagnéticas dos compostos são determinadas pelos grupos cíclicos. Isto porque a polarizabilidade ao longo do eixo principal da molécula é determinada pela superposição das funções de onda dos elétrons delocalizados nos anéis aromáticos. Dentro deste contexto, a cadeia de ligação X desempenha papel fundamental. Além de ser responsável por manter a forma alongada da molécula, sua estrutura pode ser formada por grupos insaturados contendo ligações duplas ou triplas que aumentem a

superposição dos orbitais moleculares.

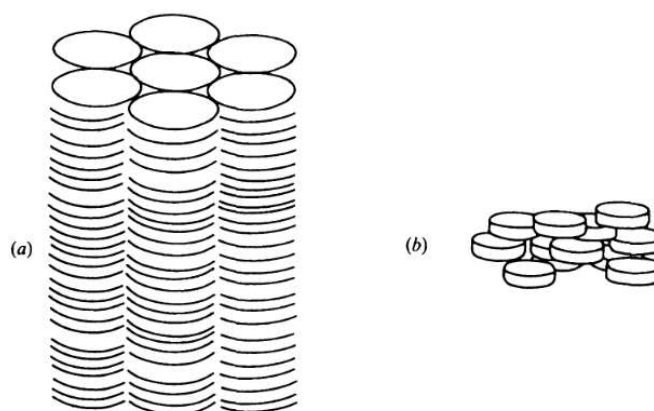


Figura 1.3: (a) Estrutura da fase colunar e (b) da fase nemática discótica [11].

O grupo terminal  $R'$  contribui para a anisotropia dielétrica dos cristais líquidos. Grupos polares e apolares podem ser utilizados, tais como os grupos alquila, alcenila, ciano, isocianato e haletos. Quando o grupo terminal é apolar ou fracamente polar, os compostos apresentam uma anisotropia dielétrica fraca ( $\Delta\epsilon \sim 1$ ). Se o grupo terminal é fortemente polar, a anisotropia dielétrica do composto é alta ( $\Delta\epsilon \sim 20$ ). É importante ressaltar que grupos terminais contendo elétrons do tipo  $\pi$  tendem a deslocar a banda de absorção dos compostos para maiores comprimentos de onda (red shift), enquanto que grupos terminais contendo halogênios tendem a deslocar a banda de absorção para regiões de pequeno comprimento de onda (blue shift), por causa da forte eletronegatividade desta família de átomos [12]. Vale salientar que as principais bandas de absorção de compostos calamíticos ocorrem na região do ultravioleta, de forma que cristais líquidos são transparentes na região do espectro visível.

O primeiro cristal líquido termotrópico discóide foi identificado apenas em 1977 e sua estrutura molecular é distinta daquela observada nos compostos calamíticos. Neste caso, as moléculas discóides apresentam um núcleo rígido e plano, formado por vários grupos aromáticos. Ligado ao núcleo rígido, há várias cadeias alifáticas flexíveis que desempen-



ham um papel similar ao observado nos compostos calamíticos. Devido a rigidez da parte central, cristais líquidos discóides formam dois tipos de fases líquido-cristalinas: a fase nemática e a fase colunar. A fase colunar consiste em moléculas empilhadas umas sobre as outras, formando colunas que tendem a manter arranjos hexagonais, retangulares ou inclinados. A fase nemática possui um alinhamento médio do eixo perpendicular ao plano do núcleo molecular [11], como pode ser visto na figura 1.3.

### Quiralidade em Cristais Líquidos

Algumas das propriedades de um sistema físico podem ser compreendidas por meio das simetrias que este apresenta. Neste contexto, as propriedades ópticas de muitos compostos podem ser analisadas a partir da simetria de suas moléculas quanto ao plano de polarização da luz, chamada de quiralidade. De maneira simples, um objeto quiral é aquele que possui a propriedade de lateralidade (da palavra grega cheir, que significa mão), onde não há uma superposição perfeita entre o objeto e sua imagem especular, de forma que todas as partes coincidam. O caso mais comum é o reflexo de uma mão humana num espelho. Uma molécula é dita quiral se ela gira o plano de polarização da luz para direita (conformação dextrógira) ou para esquerda (conformação levógira). A natureza quiral de uma molécula depende dos grupos ligados a átomos específicos em sua estrutura. Para entender melhor a quiralidade de uma molécula é preciso entender sobre isomeria.

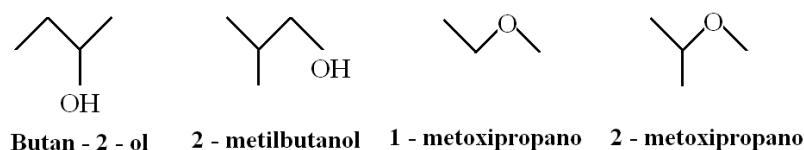


Figura 1.4: Isômeros constitucionais do composto  $C_4H_{10}O$

Isômeros são diferentes compostos que apresentam uma mesma composição atômica,

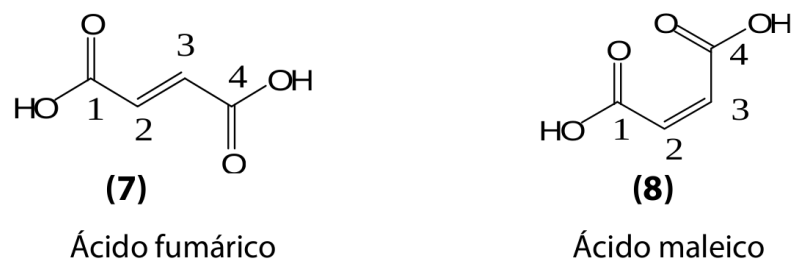


Figura 1.5: Estereoisômeros do composto  $C_4H_4O_2$

chamada de fórmula molecular. Estes podem ainda se dividir em isômeros constitucionais e estereoisômeros. Os isômeros constitucionais possuem a mesma forma molecular mas diferentes conectividades, significando que seus átomos estão conectados em uma ordem diferente como mostra a figura 1.4 para a fórmula molecular  $C_4H_{10}O$ . Já os estereoisômeros têm seus átomos ligados na mesma sequência, mas eles diferem no arranjo de seus átomos no espaço como pode ser visto na figura 1.5 para  $C_4H_4O_2$ . Os estereoisômeros podem ser divididos em duas categorias gerais: os enantiômeros e os diastereoisômeros. Os enantiômeros são aqueles cujas moléculas apresentam imagens especulares não superponíveis, enquanto os diastereoisômeros são aqueles cujas moléculas não são imagens especulares uma da outra. Os isômeros ópticos são pares de substâncias simétricas uma em relação à outra (como a mão direita e a esquerda). Uma vez que cada uma delas gira o plano da luz polarizada num sentido, a atividade óptica torna-se uma propriedade física importante para diferenciar esses compostos [13]. Os enantiômeros ocorrem apenas em moléculas que são quirais, de forma que um átomo tetraédrico está conectado a quatro grupos diferentes, como mostra a figura 1.6.

Um comportamento interessante das moléculas quirais é visto quando um feixe de luz polarizada passa por eles, pois o plano de polarização da luz é rotacionado. Devido a esse efeito, essas moléculas são chamadas de compostos opticamente ativos. Um feixe de luz linearmente polarizada (figura 1.7a) pode ser escrita em termos de dois feixes circularmente polarizados (figura 1.7b). Neste caso, os dois feixes apresentam polarizações

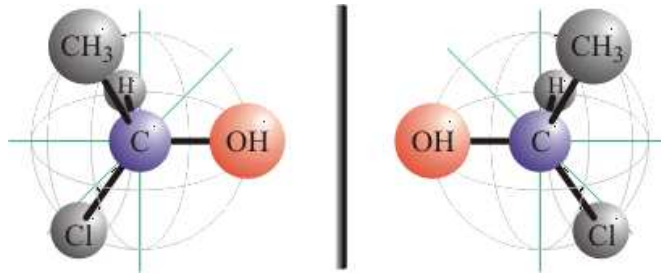


Figura 1.6: Quiralidade de uma molécula [14].

circulares em sentidos opostos, de forma que o feixe resultante é uma luz linearmente polarizada (figura 1.7 c). A atividade ótica de moléculas quirais resulta do fato de que os dois feixes circularmente polarizados, em sentidos contrários, trafegam com velocidades diferentes através do meio quiral. Isto se deve ao fato do índice de refração ser diferente para cada uma das componentes com polarização circular. À medida que os dois feixes circularmente polarizados se propagam através da amostra, a soma dos vetores de polarização descrevem um plano progressivamente girado (figura 1.7d). O que se mede quando a luz emerge da amostra é a rotação líquida da luz linearmente polarizada provocada pela diferença na velocidade de propagação das componentes circularmente polarizadas [14].

A quiralidade das moléculas causa assimetria na estrutura das fases líquido-cristalinas de certos compostos. As moléculas líquido-cristalinas se organizam em uma estrutura assimétrica quiral, com a ordem orientacional sendo descrita por meio de uma hélice circular. Na maioria dos casos, o centro quiral é encontrado na cadeia terminal devido à facilidade de síntese. A inclusão do centro quiral na cadeia terminal próximo ao núcleo mesogênico produz um aumento do defeito estereo que diminui o ponto de clareamento, o ponto de fusão e a estabilidade da mesofase. O afastamento do centro quiral na cadeia terminal tem um efeito estereo mais diluído e então, a estabilidade da fase líquido-cristalina é mantida. Quando uma cadeia alifática com um centro quiral é colocada entre os núcleos mesogênicos, o efeito estereo é mais pronunciado [15]. Nas próximas seções, trataremos de forma mais detalhada as fases líquido-cristalinas formadas a partir

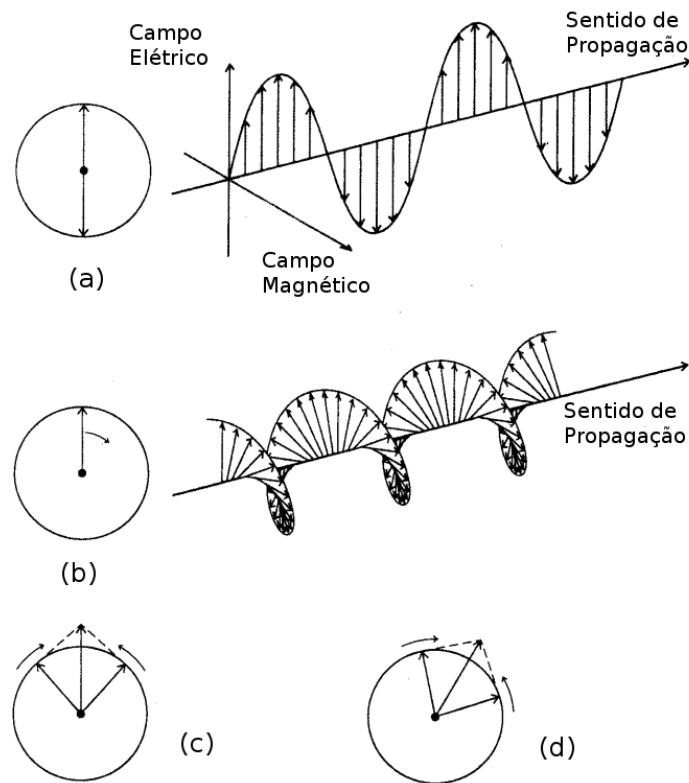


Figura 1.7: (a) Luz linearmente polarizada. (b) Luz circularmente polarizada. (c) Dois feixes de luz circularmente polarizados girando em sentidos contrários, mas com a mesma velocidade de propagação. (d) Dois feixes de luz polarizados circularmente girando em sentidos contrários com velocidades de propagação diferentes [14].

de compostos de moléculas quirais.

### 1.2.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são formados por soluções de moléculas anfífilas em solventes polares ou apolares, onde é possível observar a formação de agregados moleculares que dependem das condições de temperatura, pressão e concentração relativa dos diferentes componentes. Em particular, as moléculas anfífilas que constituem este tipo de sistema líquido-cristalino são formadas por duas partes distintas: uma parte

hidrofílica, que consiste numa cabeça polar; e uma parte hidrofóbica, que consiste numa cauda apolar. Na formação das fases líquido-cristalinas liotrópicas usando solventes polares, as moléculas anfifílicas se auto-organizam em superestruturas esféricas, denominadas micelas.

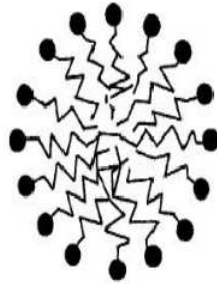


Figura 1.8: Estrutura típica de uma micela formada por compostos anfifílicos em solvente polar.

A ocorrência das micelas tende a minimizar o contato entre a região apolar da molécula e o solvente polar. Neste caso, a parte hidrofílica da molécula anfifílica fica em contato com o solvente, enquanto que a parte hidrofóbica fica protegida, como pode ser visto na figura 1.8. Vale salientar que a formação das micelas ocorre apenas a partir de uma dada concentração das moléculas anfifílicas no solvente, denominada de concentração micelar crítica (CMC). Os tipos mais comuns de moléculas anfifílicas são os sabões e os fosfolipídios.

A formação das micelas esféricas não corresponde a um estado líquido-cristalino, devido a simetria geométrica da micela. Contudo, é possível formar micelas com estruturas geométricas mais complexa, aumentando a concentração e adicionando outros solventes na mistura. Estas novas estruturas micelares podem apresentar formas anisotrópicas, dando origem a diferentes estados líquido-cristalinos. De fato, um rico diagrama de fases pode ser observado em cristais líquidos liotrópicos, como exemplificado na figura 1.9.

Cristais líquidos liotrópicos podem ser encontrados em diversos sistemas biológicos,

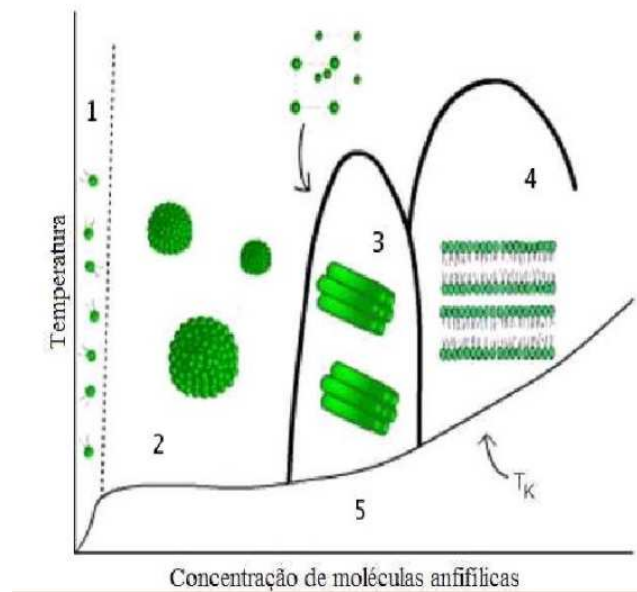


Figura 1.9: Diagrama de fases para o sistema água e sabão. Aumentando a concentração observa-se: (1) moléculas de sabão dispersas em água, (2) micelas esféricas, (3) micelas cilíndricas, (4) estruturas lamelares, (5) região delimitada pela temperatura Kraft,  $T_K$ , onde estruturas micelares não são observadas.

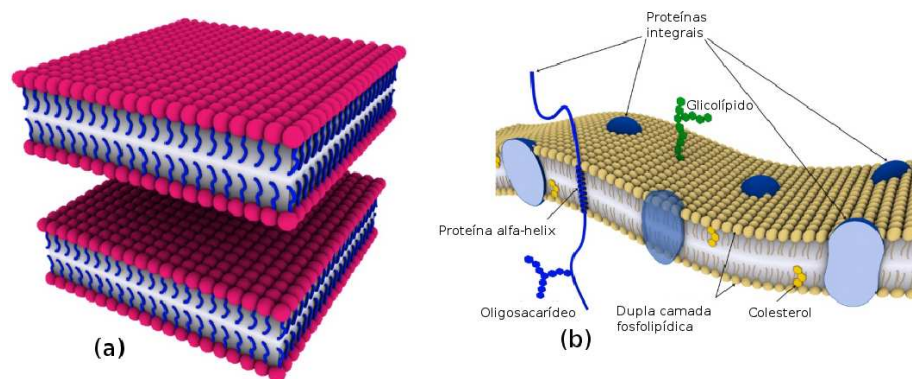


Figura 1.10: (a) Cristal líquido liotrópico na fase lamelar. (b) Representação esquemática de uma membrana celular.[9].

sua estrutura é bastante complexa e ainda não foi completamente esclarecida [11]. A pesquisa em cristais líquidos liotrópicos apresenta fronteiras com outras áreas do conhecimento, tais como a Biologia e da Medicina, tornando-se um ramo de pesquisa multidis-

ciplinar com diferentes aplicações. A figura 1.10 mostra a semelhança da estrutura de um cristal líquido liotrópico em fase lamelar com a membrana celular.

### 1.2.3 Cristais Líquidos Poliméricos

Cristais líquidos poliméricos são basicamente formados por sub-unidades mesogênicas (discóides ou calamíticas) que estão conectadas por meio de ligações flexíveis ao longo da cadeia principal dos polímeros, formando o que conhecemos como cristal líquido polimérico de cadeia principal [16]. Existem três tipos comuns de cristais líquidos poliméricos que são caracterizados pelo grau de flexibilidade. O tipo vinyl (figura 1.11a) é o mais flexível, enquanto o polímero de Dupon Kevlar é semi-rígido (figura 1.11b) e a cadeia polipeptídica (figura 1.11c) é a mais rígida.

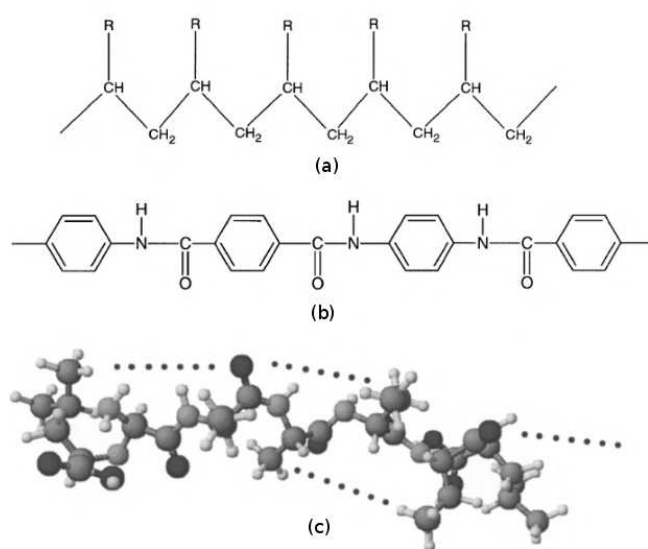


Figura 1.11: Três tipos diferentes de cristais líquidos poliméricos (a) Vinyl (b) Kevlar (c) Cadeia polipeptídica[12].

Os cristais líquidos poliméricos se classificam de acordo com a arquitetura do arranjo molecular dos monômeros mesogênicos. O polímero de cadeia principal é constituído por

grupos rígidos mesogênicos que formam os monômeros. O segundo tipo é chamado de polímero de cadeia lateral que é formado pela ligação lateral de monômeros mesogênicos na cadeia polimérica principal. De maneira geral, os cristais líquidos poliméricos são caracterizados por uma viscosidade muito maior que a dos monômeros, sendo úteis em dispositivos ópticos.

## 1.3 Principais Fases Líquido Cristalinas

Os cristais líquidos termotrópicos são amplamente utilizados devido as suas propriedades ópticas lineares e não-lineares. Em particular, esta classe de cristais líquidos pode exibir uma grande variedade de fases líquido cristalinas, a depender da arquitetura molecular. Entretanto, é possível identificar três fases principais apresentadas pelos cristais líquidos termotrópicos: fase nemática, colestérica e esmética. Estas fases são caracterizadas pelo grau de ordenamento orientacional e posicional apresentadas por suas moléculas constituintes. Em todos os casos, é possível definir a direção média de orientação das moléculas por meio de um vetor unitário  $\hat{\mathbf{n}}$ , denominado de vetor diretor. O ângulo  $\theta$  entre o vetor diretor e o eixo maior das moléculas é em geral usado como medida do grau da ordem orientacional em escala microscópica, como mostra a figura 1.12. Um bom exemplo disso é que vários modelos teóricos têm sido usados para descrever a fase nemática nas proximidades da transição nemática-isotrópica a partir desta abordagem microscópica [17].

### 1.3.1 Fase Nemática

A fase nemática consiste no estado líquido-cristalino mais simples, uma vez que diferencia-se da fase líquida isotrópica pela existência de uma ordem orientacional de



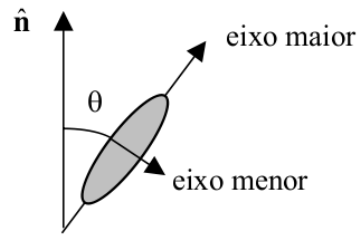


Figura 1.12: Ângulo entre o vetor diretor  $\hat{\mathbf{n}}$  e o eixo maior da molécula do cristal líquido [9].

longo alcance de suas moléculas. Essa ordem orientacional é representada pelo vetor diretor  $\mathbf{n}$ , que indica a direção preferencial para o alinhamento molecular médio na fase nemática, como representado na figura 1.13. A fase nemática é centrossimétrica, com suas propriedades físicas invariantes nas direções definidas por  $\hat{\mathbf{n}}$  e  $-\hat{\mathbf{n}}$ .

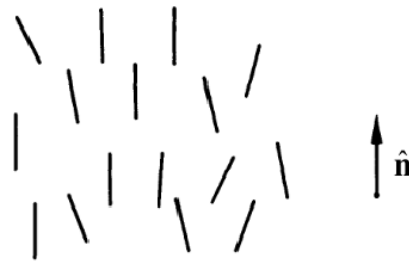


Figura 1.13: Arranjo molecular nos cristais líquidos nemáticos.[10].

A fase nemática é opticamente uniaxial, exibindo uma forte birrefringência referente as direções paralelas e perpendiculares ao vetor diretor  $\hat{\mathbf{n}}$ . A diferença entre os índices de refração paralelo e perpendicular é tipicamente 0,2 [10]. Esta forte birrefringência reflete a anisotropia nas respostas eletromagnéticas desta fase. De fato, propriedades como a susceptibilidade diamagnética e constante dielétrica apresentam um caráter anisotrópico com respeito ao vetor diretor. Dependendo do sinal das anisotropias dielétrica e diamagnética do sistema, a presença de campos externos pode ser utilizada para reorientar o

vetor diretor na direção do campo aplicado.

A fase nemática ocorre apenas em materiais aquirais, ou seja, não deslocam o plano de polarização da luz, sendo assim opticamente inativos. Todavia é possível observar a fase nemática em um sistema racêmico, formado por uma mistura de partes iguais de antípodas dextrógiras e levógiras.

### 1.3.2 Fase Colestérica

Esta fase é observada em compostos orgânicos que são formados por moléculas alongadas sem simetria de inversão 1.14. Estes compostos orgânicos são tipicamente derivados do colesterol e por isso cristais líquidos quirais nemáticos são chamados de Cristais Líquidos Colestéricos (CLCs).

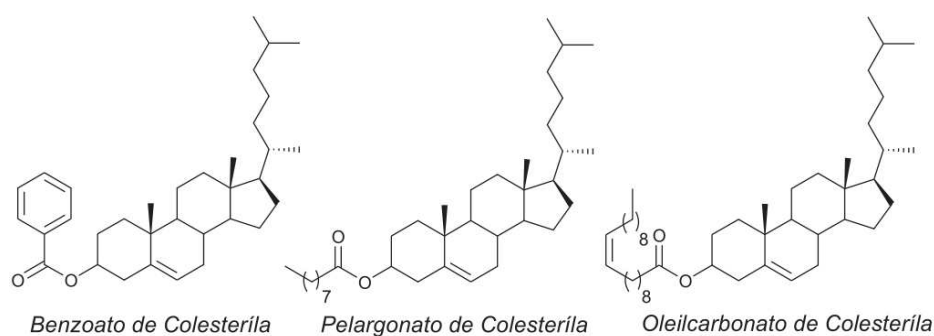


Figura 1.14: Arranjo molecular na mesofase colestérica [18].

A mesofase colestérica é similar a mesofase nemática, sendo formada por compostos quirais. Ela difere da fase nemática pela existência de uma distorção helicoidal contínua do diretor  $\hat{n}$ , como ilustra a figura 1.15.

O sentido da distorção helicoidal do diretor destes cristais líquidos pode ser tanto horário (a direita) quanto anti-horário (a esquerda), dependendo apenas das interações moleculares. A distância característica em que o diretor executa uma rotação completa de  $360^\circ$  é chamada de pitch característico  $P$  (passo geométrico da distorção helicoidal).

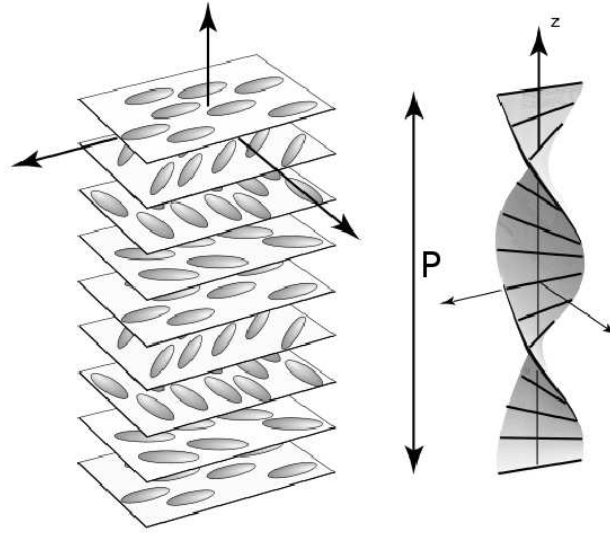


Figura 1.15: Arranjo molecular na mesofase colestérica.[19].

O pitch característico apresenta um valor comparável ao comprimento de onda da luz visível, sendo sensível a variações na temperatura da amostra e a ação de agentes externos [16]. Quando o diretor  $\hat{\mathbf{n}}(z)$  varia ao longo do eixo da distorção helicoidal, definido pelo eixo-z, as componentes de  $\hat{\mathbf{n}}(z)$  podem ser escritas de acordo com a expressão:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(2\pi z/P) \\ n_y &= \text{sen}(2\pi z/P) \\ n_z &= 0 \quad . \end{aligned} \tag{1.1}$$

As propriedades únicas da fase colestérica foram reconhecidas por Reinitzer e Lehmann [4] quando realizavam seus estudos em amostras de benzoato de colestérica. Quando uma luz circularmente polarizada incide no cristal líquido colestérico, pode ocorrer o fenômeno de reflexão seletiva da luz (ver figura 1.16). Devido a periodicidade helicoidal da birrefringência do material, certos comprimentos de onda satisfazem a lei de Bragg para a reflexão nestas amostras. Para estes comprimentos de onda, uma luz incidente com

polarização circular no mesmo sentido da distorção helicoidal colestérica é completamente refletida, enquanto uma luz incidente com polarização oposta será completamente transmitida. A largura  $\Delta\lambda$  e o centro  $\lambda_p$  da banda de reflexão seletiva dependem da birrefringência e do pitch da amostra, definidos como:

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= (n_e - n_o)P \\ \lambda_p &= \bar{n}P\end{aligned}\tag{1.2}$$

onde  $n_e$  e  $n_o$  representam os índices de refração extraordinário e ordinário.  $\bar{n}$  é a média entre os índices de refração, dada por

$$\bar{n} = \sqrt{(n_o^2 + n_e^2)/2}\tag{1.3}$$

Os índices de refração ordinário e extraordinário são definidos a partir das constantes dielétricas paralela  $\varepsilon_{\parallel}$  e perpendiculares ao diretor  $\varepsilon_{\perp}$ , com  $n_e^2 = \varepsilon_{\parallel}$  e  $n_o^2 = \varepsilon_{\perp}$ . O centro da principal banda de reflexão depende do ângulo de incidência da luz  $\phi$ , sendo expressa por

$$\lambda_0 = \bar{n}P \cos \phi \quad .\tag{1.4}$$

No próximo capítulo, as propriedades ópticas da fase colestérica serão amplamente abordadas. Em particular, será dada ênfase as propriedades de transmissão e reflexão deste sistema, discutindo os efeitos associados a presença de agentes externos e sua eventual aplicação no desenvolvimento de novos dispositivos eletro-ópticos.

### 1.3.3 Fases Esméticas

A fase esmética caracteriza-se por apresentar uma ordem translacional de quase-longo

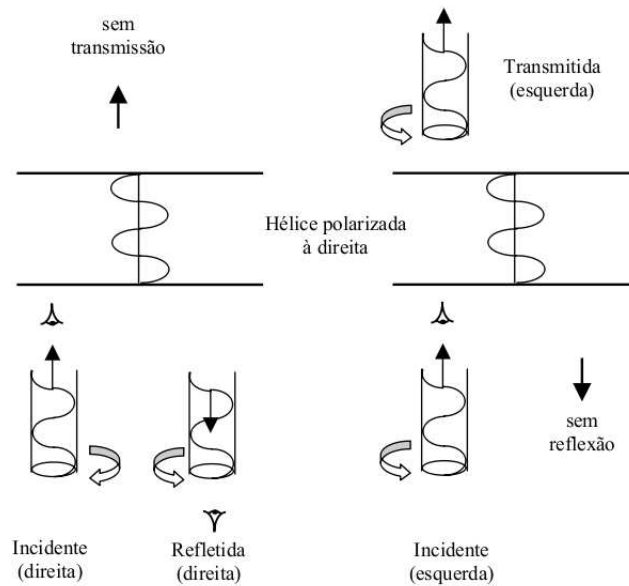


Figura 1.16: Reflexão e transmissão seletiva da luz com polarização circular no mesmo sentido e no sentido oposto à distorção helicoidal do diretor na fase colestérica [10].

alcance, ausente nas fases nemática e colestérica. Esta ordem translacional corresponde a formação de camadas líquidas bidimensionais que tendem a manter um espaçamento bem definido, que pode ser medido por meio de difração de raios-x. A estrutura da fase esméctica é representada na figura 1.17. Como as camadas correspondem a líquidos bidimensionais, não existem forças elásticas de cisalhamento para o movimento relativo entre as camadas, de forma que estas podem deslizar umas sobre as outras. A ordem translacional associada com a formação das camadas é de quase-longo alcance devido a divergência logarítmica das flutuações com a espessura da amostra [20]

A depender da orientação média das moléculas com respeito ao plano das camadas, é possível identificar diferentes fases esmécticas. G. Friedel [8] identificou somente um tipo de fase esméctica, porém diversas mesofases esmécticas têm sido identificadas. Dentre elas chamaremos atenção para a fase esméctica-A, esméctica-C e esméctica-C\*.

### Esméctica-A

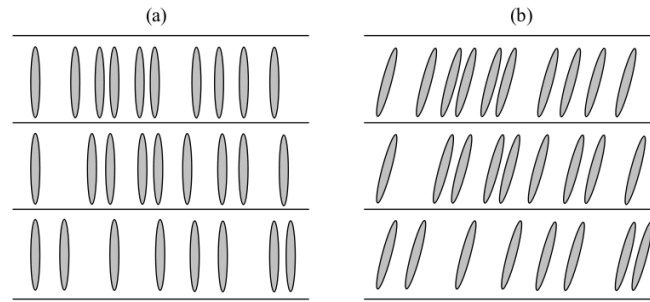


Figura 1.17: Estrutura típica das fases (a) esmética-A e (b) esmética-C [11]

Esta foi a primeira mesofase esmética a ser observada, sendo a mais simples delas. Em cada camada, o centro de gravidade de cada molécula não apresenta nenhum ordenamento posicional de longo alcance, de forma que cada camada pode ser considerada como um líquido bidimensional. Desconsiderando forças externas, o alinhamento molecular médio é perpendicular ao plano das camadas, como mostra a figura 1.17. Esta fase também é opticamente uniaxial, com o eixo óptico sendo o eixo normal ao plano das camadas, definido como o eixo- $z$ . As direções  $z$  e  $-z$  são equivalentes, o que exclui a possibilidade de observação de ferroeletricidade neste sistemas.

Na fase esmética-A, as moléculas podem se difundir através das camadas por meio do processo de permeação [21]. Contudo, este processo é muito lento quando comparado a outros processos hidrodinâmicos, de forma que a densidade de moléculas em cada camada pode ser considerada constante [10; 11]. As camadas esmélicas possuem espessura  $d$ , que varia de acordo com a estrutura molecular do material. Essa espessura pode variar de uma a duas vezes o tamanho das moléculas constituintes, que por sua vez é determinado pelo comprimento da parte rígida da molécula (aneis + cadeias de ligação) e pela da flexibilidade da cadeia lateral e do grupo terminal [16].

Esta fase pode ser obtida por meio de dois processos termodinâmicos distintos. Um deles consiste em destruir a simetria translacional discreta no plano de sistemas mais or-

ganizados (sólidos cristalinos), num processo de fusão bidimensional (*melting*). A outra seria induzir termicamente um rearranjo das moléculas em fases menos organizadas num processo de umedecimento (*wetting*) ou de congelamento (*freezing*) que favoreça a estrutura unidimensional da fase esmética-A [10; 21].

### Fases Esmética-C e Esmética-C\*

A fase esmética-C apresenta uma estrutura em camadas similar a observada na fase esmética-A, onde cada camada pode ser vista como um líquido bidimensional. Contudo, a orientação média das moléculas não é normal ao plano das camadas, sendo definida por um vetor unitário  $\hat{\mathbf{c}}$  que forma um ângulo  $\omega$  com a direção  $z$ , como mostra a figura 1.17b. Por esta razão, esta fase apresenta propriedades eletromagnéticas biaxiais. A ocorrência da fase esmética-C se dá quando as moléculas constituintes são aquirais ou quando o sistema é formado por uma mistura racêmica. Se existir a presença de moléculas opticamente ativas, a estrutura é distorcida e o vetor unitário  $\hat{\mathbf{c}}$  precessiona em torno do eixo normal ao plano das camadas, como pode ser visto na figura 1.18. Esta distorção no alinhamento molecular ao longo do filme caracteriza a mesofase esmética-C\*, que foi inicialmente investigada por Saupe [22]. A distribuição helicoidal periódica pode ser tanto destrógira (direita) como levógira (esquerda), sendo determinada pela natureza e posição do centro quiral em relação ao núcleo do material mesogênico. As propriedades ópticas desta fase são similares as observadas na fase colestérica, com algumas diferenças. Na fase colestérica, as propriedades dielétricas podem ser representadas por um elipsóide de revolução com  $\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$ , enquanto na esmética-C\* o elipsóide é triaxial com  $\varepsilon_x \neq \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$ . Quanto a propagação da luz se dá ao longo do eixo helicoidal, existem diferenças apenas para a luz com incidência oblíqua [11].

Na fase esmética-C\*, cada camada é espontaneamente polarizada, por um princípio de simetria. Neste caso, a polarização é normalmente baixa por volta de 10 e 1000

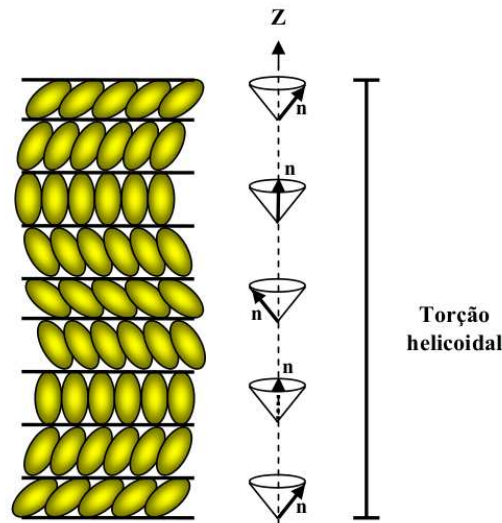


Figura 1.18: Representação da estrutura helicoidal da mesofase esmética C quiral ( $\text{SmC}^*$ ). [10; 21].

$n\text{Ccm}^{-2}$  [11]. A polarização elétrica espontânea  $\mathbf{p}$  é um vetor e representa uma quebra de simetria, ou seja, existe uma preferência direcional. Desde que  $\hat{\mathbf{n}}$  precesione em torno de  $z$ ,  $\mathbf{p}$  também precessiona em torno de  $z$  [12]. Esta fase é ferroelétrica e possui por natureza um momento de dipolo transversal permanente [16]

## 1.4 Objetivos

Uma das principais aplicações dos cristais líquidos consiste na construção de mostradores digitais. Entretanto, as propriedades ópticas dos cristais líquidos colestéricos abrem a possibilidade de desenvolver novos dispositivos eletro-ópticos baseados no princípio de reflexão seletiva destes sistemas. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é investigar as características ópticas do cristal líquido colestérico quando este apresenta um perfil espacial no pitch. Em particular, investigaremos como uma distorção Gaussiana no pitch afeta as propriedades ópticas de um filme colestérico.



No capítulo dois faremos uma breve revisão sobre as propriedades ópticas de sistemas colestéricos contendo diferentes defeitos estruturais. Mais especificamente, será abordado como a banda de transmissão proibida destes sistemas pode ser modificada na presença de uma discontinuidade na distorção helicoidal do tensor dielétrico da amostra. As informações apresentadas neste capítulo serão fundamentais para estabelecer a proposta deste trabalho como uma alternativa para o desenvolvimento de novos dispositivos.

No capítulo três, apresentaremos o formalismo utilizado para investigar as propriedades espectrais de filmes colestéricos. Em particular, apresentaremos o formalismo da matriz  $4 \times 4$  de Berreman para a propagação de uma onda plana em um meio anisotrópico cuja direção do eixo óptico varia ao longo da direção de propagação. Como veremos, uma solução aproximada para a propagação de uma onda plana nestes meios pode ser obtida, permitindo calcular com simplicidade os coeficientes de transmissão e reflexão de um filme colestérico.

No capítulo quatro, apresentaremos os principais resultados obtidos para o espectro de transmissão para um filme colestérico contendo uma deformação Gaussiana no pitch. Será analisado como os parâmetros que caracterizam a deformação afetam as propriedades ópticas do sistema. Veremos que, para um conjunto específico de parâmetros, modos ressonantes emergem na região de transmissão proibida da fase colestérica. Serão discutidos os mecanismos responsáveis pelo surgimento de modos ressonantes na banda de transmissão proibida a partir de deformações espaciais no pitch característico da fase colestérica.

No último capítulo, serão apresentadas as conclusões finais do nosso trabalho e a perspectiva de novos estudos envolvendo sistemas colestéricos em estruturas multicamadas.

## Capítulo 2

# Propriedades Ópticas da Fase Colestérica

### 2.1 Introdução

A textura colorida observada na visualização de fases líquido-cristalinas por meio de microscopia óptica de luz polarizada é uma assinatura da natureza anisotrópica dos cristais líquidos. Isto porque a birrefringência característica das mesofases induz uma variação na fase entre as componentes do campo elétrico, representada pela rotação da direção de polarização da luz ao longo da amostra. Este simples fenômeno pode ser descrito em termos das componentes do tensor dielétrico do meio, que reflete as simetrias apresentadas por cada fase líquido-cristalinas. Em um meio uniaxial cujo eixo óptico é representado pelo vetor diretor  $\hat{\mathbf{n}}$ , é possível definir dois índices de refração associadas à direção relativa entre a polarização e o diretor. Numa configuração em que a direção de propagação é paralela ao diretor ( $\vec{E} \parallel \hat{\mathbf{n}}$ ), o índice de refração do meio é definido por  $n_o = \sqrt{\epsilon_{\perp}}$ , denominado como índice de refração ordinário. Na configuração em que a direção de propagação é perpendicular ao diretor ( $\vec{E} \perp \hat{\mathbf{n}}$ ), o índice de refração do meio

é determinado como  $n_e = \sqrt{\epsilon_{\parallel}}$  [16].

Uma vez que estas duas configurações consistem em duas geometrias ortogonais, a descrição da propagação de luz em uma geometria intermediária é definida pela birrefringência do meio, dada pela diferença entre os índices de refração ordinário e extraordinário:

$$\Delta n = n_e - n_o . \quad (2.1)$$

A birrefringência define então qual será o retardo responsável pela diferença de fase observada entre as componentes do campo elétrico durante a propagação de um feixe através de um meio anisotrópico.

Na fase colestérica, a direção do eixo óptico varia ao longo da mostra, acompanhando a distorção helicoidal do vetor diretor. Considerando o eixo da distorção helicoidal paralelo à direção  $z$ , as componentes de  $\hat{\mathbf{n}}$  são dadas pela equação (1.1). Note que  $\hat{\mathbf{n}}$  é paralelo ao eixo  $x$  em  $z = 0$ , variando helicoidalmente ao longo do eixo  $z$  com um período dado pelo pitch  $P$ , como representado na figura 1.15.

A partir do pitch, é possível identificar três regimes para a transmissão de luz com relação ao comprimento de onda  $\lambda$ . Uma onda plana com polarização linear pode ser descrita como uma composição de dois feixes com polarizações circulares de mesma amplitude: um feixe polarizado circularmente no sentido horário (a direita) e outro polarizado circularmente no sentido anti-horário (a esquerda). Quando  $P\Delta n \ll \lambda$ , o filme colestérico transmite as duas polarizações circulares, que se propagam com velocidades diferentes no meio. Como resultado, a onda plana que emerge do filme apresenta uma polarização elíptica, que está diretamente relacionada ao retardo induzido pela birrefringência da fase colestérica. No caso em que  $P\Delta n \gg \lambda$ , a amostra colestérica pode transmitir uma luz plana linearmente polarizada. Contudo, o plano de polarização da luz transmitida é rotacionado em relação ao da luz incidente por um ângulo de  $(2\pi d)/P$ , onde  $d$  é a espessura da amostra colestérica [16]. A condição  $P\Delta n \gg \lambda$  é chamada de limite de Mauguin

e constitui o princípio básico de células nemáticas usadas em mostradores digitais. O caso em que  $P\Delta n \approx \lambda$  corresponde ao regime de reflexão de Bragg, discutido na seção (1.3.2) do capítulo anterior.

Neste capítulo, será feita uma revisão sobre as propriedades ópticas da fase colestérica e como agentes externos podem modificar os espectros de transmissão e reflexão destes sistemas. Por meio da analogia com cristais fotônicos unidimensionais e com sistemas desordenados, será possível entender a fenomenologia associada a emergência de modos ressonantes induzidos pela presença de defeitos estruturais de filmes colestérico.

## 2.2 Fase Colestérica: Pseudo Cristal Fotônico auto-organizado

Cristais fotônicos consistem em estruturas regulares periódicas formadas por materiais dielétricos com diferentes índices de refração. Estas estruturas se assemelham aos cristais atômicos e moleculares, diferindo quanto a ordem de grandeza observada para a periodicidade da rede: da ordem de Angströms para as redes cristalinas, enquanto nos cristais fotônicos a periodicidade é da ordem de alguns nanômetros. Dependendo das direções onde a periodicidade no índice de refração é observada, os cristais fotônicos podem ser classificados como unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais. Por exemplo, um cristal fotônico unidimensional pode ser obtido por meio da superposição de camadas dielétricas com diferentes índices de refração, com espessura da ordem do comprimento de onda considerado.

Na figura 2.1, é apresentada a relação de dispersão para um cristal fotônico unidimensional (linha sólida) com periodicidade  $\Lambda$ , formados por camadas dielétricas alternadas, com índices de refração  $n_1$  e  $n_2$  ( $n_1 < n_2$ ). A relação de dispersão para um material homogêneo é dada por  $\omega = (c/\bar{n})K$  (linhas tracejadas), onde  $\bar{n} = (n_1 + n_2)/2$ ,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $g = 2\pi/\Lambda$  e  $K$  o número de onda. Nas fronteiras da

primeira zona de Brillouin, é possível notar que a degenerescência característica de um sistema homogêneo é quebrada e uma lacuna entre as bandas de energia é observada na relação de dispersão de um cristal fotônico unidimensional. De fato, cristais fotônicos unidimensionais caracterizam pela existência de uma banda de transmissão proibida.

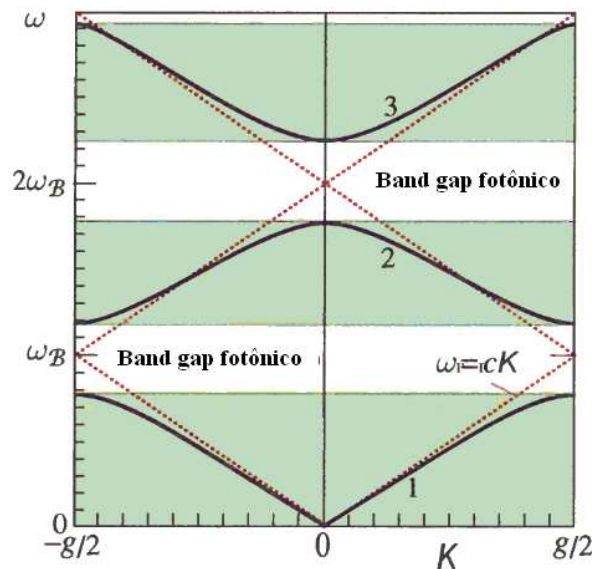


Figura 2.1: Diagrama de dispersão para um meio formado por camadas dielétricas com índices de refração diferentes, dispostas de maneira periódica. As linhas pontilhadas representam a propagação em um meio homogêneo com índice de refração médio. Os band gaps ocorrem no centro ( $K=0$ ) ou nas bordas ( $K=g/2$ ) da primeira zona de Brillouin [23]

A estrutura de bandas (fig 2.2) de energia de sólidos cristalinos e sua ocupação por elétrons são fatores determinantes para as propriedades elétricas e ópticas desses materiais. Em semicondutores, o espalhamento coerente da função de onda eletrônica no potencial periódico da rede cristalina produz uma diferença suficientemente grande no espectro de energia, de tal forma que a banda de valência está quase cheia, enquanto a banda de condução é quase vazia para temperatura diferente de zero Kelvin. Devido ao fato da densidade de elétrons em semicondutores poder ser controlada externamente, esses materiais são amplamente utilizados como plataforma eletrônica moderna [24].

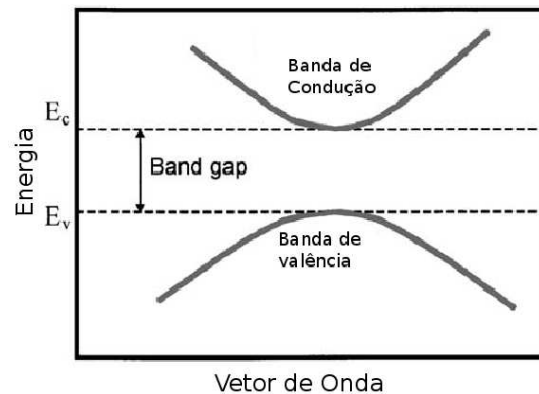


Figura 2.2: Representação das bandas de energia como função do vetor de onda em um semicondutor ( $T \neq 0$  K)

Em analogia com a lacuna de energia em semicondutores, a banda de transmissão proibida observada em cristais fotônicos é denominada de band gap fotônico. Em virtude de suas propriedades de reflexão, os cristais fotônicos podem ser usados como espelhos dielétricos e como cavidades ópticas [23]. Os cristais fotônicos têm sido utilizados no desenvolvimento de películas finas, com aplicações que vão desde revestimentos de alta reflexão a tintas com capacidade de mudança de cor. A confecção de sistemas fotônicos bidimensionais e tridimensionais têm se apresentado como uma excelente alternativa para criação de dispositivos ópticos específicos para a seleção e transmissão de informações.

### 2.2.1 Condição de Bragg

Quando um feixe de ondas planas incide sobre uma estrutura formada por uma série de planos paralelos, as ondas irão refletir nos sucessivos planos e um padrão de interferência será produzido pelas ondas refletidas. Duas ondas sendo refletidas em dois planos separados por uma distância  $d$  irão sofrer interferência construtiva apenas se a diferença de caminho óptico entre ambas for um múltiplo inteiro de comprimentos de onda. Essa

afirmação é conhecida como a lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = m\lambda, \quad (2.2)$$

onde  $m$  é um número inteiro.

O padrão de interferência irá apresentar uma série de picos para determinados valores de  $\theta$ . A ausência de estrutura periódica no material irá se refletir na ausência de picos no padrão de espalhamento. A lei de Bragg nos diz que para estudar estruturas numa escala espacial  $d$  devemos utilizar ondas com um comprimento de onda específico, ou energias específicas.

Como foi dito no início deste capítulo, cristais líquidos colestéricos podem satisfazer a condição de Bragg no regime em que  $P\Delta n \approx \lambda$ . Considerando um filme colestérico cuja distorção helicoidal do diretor ocorre no sentido horário e com periodicidade  $d$  um feixe incidente com polarização circular neste mesmo sentido será completamente refletido, como mostra a figura 1.16. Por outro lado, um feixe circularmente polarizado no sentido contrário será completamente transmitido.

Para a ocorrência de reflexões de Bragg, as propriedades ópticas de um meio devem apresentar uma modulação espacial com um período  $d$ . Desta forma, a condição de Bragg é definida pela equação (2.5).

Na condição de incidência normal, tem sido observado experimentalmente que a completa reflexão ocorre apenas para  $m = 1$ . As ordens de reflexão mais altas ( $m = 2, 3, \dots$ ) são proibidas para incidência normal [10]. A análise da onda incidente decomposta em componentes com polarizações circulares demonstra que apenas uma das componentes é refletida, sendo essa a componente com polarização circular no mesmo sentido da hélice do colestérico. Devido à birrefringência do meio, a reflexão de Bragg ocorre no seguinte

intervalo de comprimentos de onda [16]:

$$n_o < \lambda/P < n_e . \quad (2.3)$$

Esse comportamento de reflexão seletiva pode ser explicado em termos da amplitude de espalhamento da luz  $\alpha$  [10]

$$\tau = \hat{\mathbf{f}} \cdot \overleftrightarrow{\epsilon}(\mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{i}} , \quad (2.4)$$

onde  $\hat{\mathbf{f}}$  e  $\hat{\mathbf{i}}$  representam as polarizações das ondas refletidas (vetor de onda  $\mathbf{k}_1$ ) e da onda incidente (vetor de onda  $\mathbf{k}_0$ ), respectivamente.  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$  é o vetor de onda espalhado e  $\epsilon(\mathbf{q})$  é a transformada de Fourier do tensor dielétrico.

Considere que os vetores de onda  $\mathbf{k}_0$ ,  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{q}$  são paralelos ao eixo  $z$ . Em um ponto qualquer da amostra, o sistema colestérico comporta-se como um material uniaxial e o tensor dielétrico pode ser escrito como:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \epsilon_{\perp} \delta_{\alpha\beta} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) n_{\alpha}(\mathbf{r}) n_{\beta}(\mathbf{r}) , \quad (2.5)$$

onde  $\alpha, \beta = x, y$  ou  $z$ .

Usando as equações (2.2 - 2.4), é possível definir  $\epsilon(\mathbf{r})$  e  $\epsilon(\mathbf{q})$ . Para  $q \neq 0$ , um termo constante como  $\epsilon_{\perp}$  não contribui. Calculando o termo  $\epsilon_{xx}$  obtém-se:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_a \int dr \cos^2(q_0 z) e^{iqz} , \quad (2.6)$$

onde  $\epsilon_a = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})$ . Escrevendo  $\cos^2(q_0 z) = 1/2 + 1/4(e^{2iq_0 z} + e^{-2iq_0 z})$ , é possível identificar que a integral possui valor não nulo apenas para  $q = \pm 2q_0$ .  $q = -2q_0$  corresponde a  $k_1$  maior que  $k_0$ , o que é proibido pois a frequência da onda espalhada deve coincidir



com  $\omega$ . Para  $q = 2q_0$  corresponde a  $k_0 = -k_1 = q_0$ , de forma que:

$$\epsilon_{xx}(2q_0) = \frac{1}{4}\epsilon_a V , \quad (2.7)$$

onde  $V$  é o volume da amostra.

De maneira similar obtém-se as outras componentes do tensor dielétrico. Os únicos componentes que não serão nulos são aqueles que correspondem a uma polarização no plano  $xy$ , o que resulta na seguinte relação:

$$\hat{\epsilon}(2q_0) = \frac{1}{4}\epsilon_a V \tilde{M} , \quad (2.8)$$

onde

$$\tilde{M} = \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & -1 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Omitindo o fator constante, a polarização da onda refletida  $\hat{\mathbf{f}}$  é relacionada com a polarização incidente  $\hat{\mathbf{i}}$  por

$$\begin{pmatrix} f_x \\ f_y \end{pmatrix} = \hat{M} \begin{pmatrix} i_x \\ i_y \end{pmatrix} . \quad (2.10)$$

A partir dos termos de  $\hat{M}$ , é possível entender a razão pela qual ordens superiores da reflexão de Bragg são proibidas. A reflexão para  $m = 2$  corresponde a  $q = 4q_0$ , com a amplitude matricial para este processo sendo proporcional a  $\hat{M}^2$ . Porém  $\hat{M}^2 = 0$ , o que explica a razão da condição de Bragg com  $m \geq 2$  não ser observada.

No caso de incidência oblíqua, a condição de Bragg pode ser escrita como:

$$2L \cos r = m\lambda , \quad (2.11)$$

onde  $r$  é o ângulo do feixe refratado para o ângulo de incidência  $i$  obtido por  $\text{sen}(i) =$

$\bar{n}sen(r)$ . Dentre as principais diferenças para o caso de incidência normal temos que todas as ordens ( $m=1,2,3,\dots$ ) são observadas e a polarização da luz refletida é elíptica.

### 2.2.2 Reflexão e Transmitância

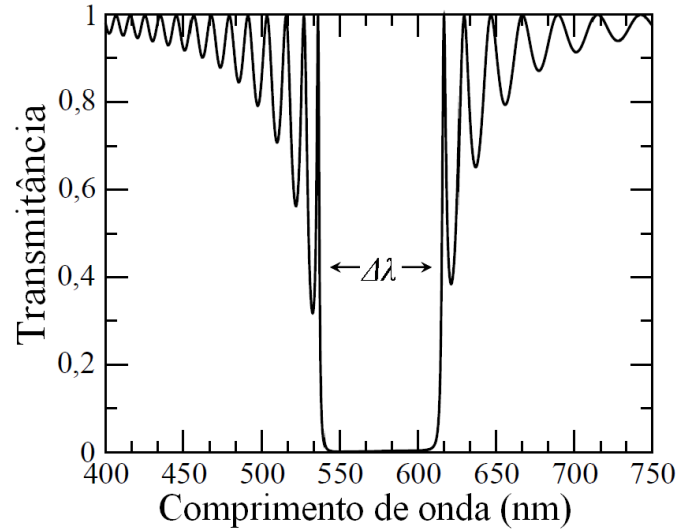


Figura 2.3: Espectro de transmissão típico de um filme colestérico para luz circularmente polarizada no mesmo sentido da distorção helicoidal do diretor.

Cristais líquidos colestéricos são estruturas auto-organizadas onde o princípio de reflexão de Bragg pode ser observado. Se luz branca incide em um filme colestérico, grande parte dos comprimentos de onda serão transmitidos, com o feixe mantendo sua polarização inicial. Já comprimentos de onda que satisfazem a equação (2.5) serão refletidos, desde que o sentido da polarização circular seja o mesmo da distorção helicoidal do diretor. Na figura 2.3 é apresentado o espectro de transmissão típico de um filme colestérico quando a onda eletromagnética incidente possui uma polarização circular no mesmo sentido da distorção helicoidal. Como é possível observar, existe uma banda de transmissão proibida no espectro, cuja largura é dada por  $\Delta\lambda = \Delta nP$ . O centro da banda é determinado por  $\lambda_c = \bar{n}P$ , onde  $\bar{n} = \sqrt{(n_e^2 + n_o^2)}/2$ .

### 2.2.3 Sensibilidade a agentes externos

As propriedades ópticas dos cristais líquidos colestéricos dependem dos valores do pitch e do índice de refração do composto. Estes parâmetros por sua vez possuem uma forte dependência com a presença de agentes externos. Aqui veremos como alguns destes agentes que influenciam o pitch e o índice de refração, modificando assim as propriedades ópticas de amostras colestéricas.

#### Temperatura

Alguns modelos têm sido desenvolvidos para relacionar o índice de refração de cristais líquidos com parâmetros microscópicos das moléculas. Há algumas décadas, um modelo semi-empírico foi proposto para descrever os índices de refração de um cristal líquido e sua dependência com a temperatura [25]. Neste modelo, é proposta uma relação entre as três bandas de absorção das amostras líquido-cristalinas (uma  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  e duas  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) com os índices de refração. As expressões para os índices de refração ordinário  $n_o$  e extraordinário  $n_e$  foram propostas como [25]:

$$n_e \cong 1 + n_{0e} + g_{1e} \left( \frac{\lambda^2 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + m_e \frac{\lambda^2 \lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \right), \quad (2.12)$$

$$n_o \cong 1 + n_{0o} + g_{1o} \left( \frac{\lambda^2 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + m_o \frac{\lambda^2 \lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \right). \quad (2.13)$$

onde  $n_{0e}$  e  $n_{0o}$  são os índices de refração ordinário e extraordinário para a banda  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .  $g_{1e}$  e  $g_{1o}$  representam os parâmetros que indicam a dependência do índice de refração extraordinário e ordinário com a temperatura.  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  correspondem aos comprimentos de onda para as bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$ .  $m_e = g_{2e}/g_{1e}$  e  $m_o = g_{2o}/g_{1o}$  são as relações entre os parâmetros de dependência do índice de refração extraordinário e ordinário para as bandas  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ , respectivamente.

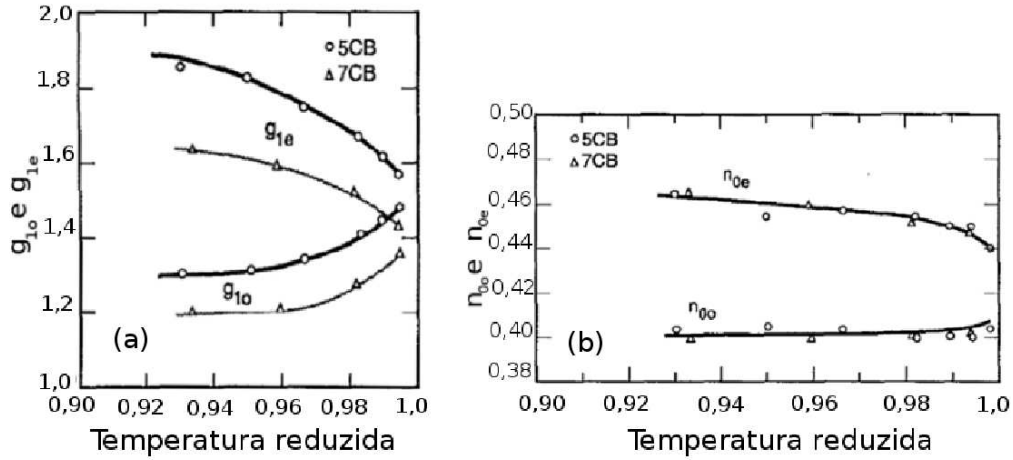


Figura 2.4: Dependência térmica dos parâmetros: (a)  $g_{1o}$  e  $g_{1e}$ ; (b) índice de refração ordinário e extraordinário [25].

A figura 2.4a mostra a relação entre os parâmetros  $g_{1o}$  e  $g_{1e}$  como função da temperatura reduzida  $t$  para os compostos líquido-cristalino 5CB e 7CB:  $t = T/T_{NI}$ , onde  $T$  é a temperatura da amostra e  $T_{NI}$  é a temperatura de transição da fase nemática para a líquida isotrópica. À medida que a temperatura da amostra tende a temperatura transição ( $t \rightarrow 1$ ), observa-se um decréscimo no parâmetro  $g_e$  referente ao índice de refração extraordinário. Por outro lado, nota-se um aumento do parâmetro  $g_o$  que corresponde ao índice de refração ordinário. Este comportamento se reflete na dependência térmica dos índices de refração ordinário e extraordinário, como pode ser visto na figura 2.4b.

Em um filme colestérico, o pitch que caracteriza a distorção helicoidal do diretor é uma função decrescente com a temperatura (Fig 2.5).

$$\left(\frac{dP(T)}{dT}\right) < 0 \quad (2.14)$$

A origem deste comportamento não é muito clara. Uma das hipóteses é que este fenômeno esteja relacionado ao surgimento de uma ordem de curto alcance do tipo esméctica [10]. A mudança do pitch pode ser facilmente identificada pela mudança da cor

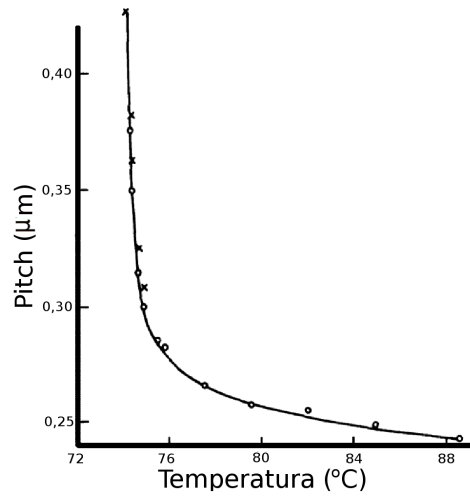


Figura 2.5: Dependência térmica do pitch colestérico de filmes de nanoato de colesterol [11].

do filme à medida que a temperatura é variada, visto que as reflexões de Bragg em muitos compostos ocorrem na região do espectro visível. Com isso, cristais líquidos colestéricos tem sido usados para o mapeamento térmico de superfícies e como material base para fabricação de termômetros.

### Composição Química

Quando um material opticamente ativo é dissolvido em uma amostra nemática, uma fase colestérica com um pitch mensurável é induzida. No limite de altas diluições, têm sido observado experimentalmente que o pitch é inversamente proporcional a concentração  $c$  do composto opticamente ativo:

$$P = 1/\beta c , \quad (2.15)$$

onde  $\beta$  é uma constante associada à capacidade do composto opticamente ativo em

induzir uma deformação helicoidal no diretor da amostra nemática, dependendo da natureza da interação microscópica entre as moléculas do solvente e do soluto.

A explicação para a observação de diferentes comportamento para diferentes solutos ainda é uma questão obscura. De fato, não há uma teoria capaz de relacionar a torção colestérica com a quiralidade do soluto. Alguns esforços têm sido dedicados a generalização da teoria de campo médio usada para caracterizar sistemas nemáticos por meio da introdução de um potencial de interação efetivo entre as moléculas do soluto e do composto líquido-cristalino [26]

A tabela abaixo (Tabela 2.1) nos mostra a variação do pitch em diferentes compostos para uma concentração fixa 1,75:1,00 de cloreto de colesterol e miristato de colesterol a  $40^{\circ}C$ .

Compound	No. of carbons on side chain	$P_t$
Cholesterol	0	+2.0
Cholesterol chloride	0	+2.96
Cholesterol formate	1	-0.67
Cholesterol acetate	2	-1.2
Cholesterol proprionate	3	-3.22
Cholesterol butyrate	4	-3.45
Cholesterol valerate	5	-4.45
Cholesterol caproate	6	-4.70
Cholesterol myristate	14	-7.45

Tabela 2.1: Influência da composição química no Pitch[10].

## Campos Externos

É possível modificar o pitch da fase colestérica por meio da aplicação de um campo magnético ou elétrico. Se um campo magnético  $\vec{H}$  é aplicado perpendicularmente ao eixo helicoidal de um filme colestérico, formado por moléculas com anisotropia diamagnética positiva ( $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ ), a estrutura sofre uma distorção, como demonstrado na figura

2.6.

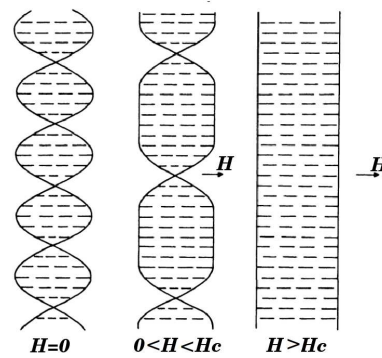


Figura 2.6: Representação da deformação induzida pela aplicação de um campo magnético perpendicular ao eixo helicoidal da fase colestérica [11].

Quando o campo magnético se aproxima de um determinado valor característico  $H_c$ , observa-se um crescimento logarítmico do pitch da fase colestérica. Para  $H > H_c$ , a estrutura helicoidal é completamente destruída, dando origem a uma fase nemática orientada na direção do campo [27; 28]. A deformação do pitch na presença de um campo magnético externo perpendicular ao eixo helicoidal é mostrada na figura 2.7 [29].

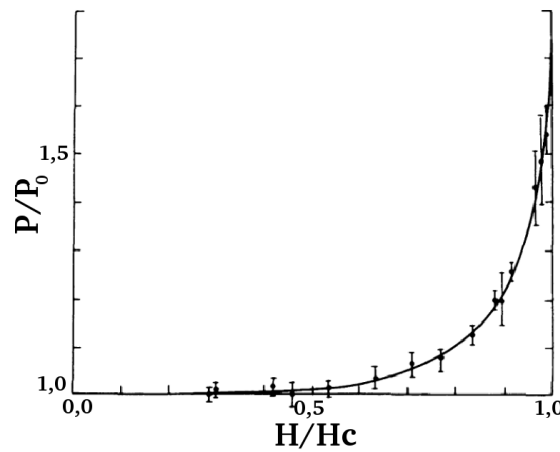


Figura 2.7: Efeitos do campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo helicoidal do colestérico [29].

As discussões a respeito dos efeitos induzidos pela aplicação de um campo magnético externo sobre um filme colestérico podem ser usadas para descrever os efeitos associados

à aplicação de um campo elétrico, fazendo a seguinte correspondência:  $\Delta\chi \rightarrow \Delta\varepsilon$  e  $\vec{H} \rightarrow \vec{E}$  [12].

É possível controlar a banda de transmissão proibida da fase colestérica por meio da aplicação de um campo elétrico externo [30]. Em um sistema com anisotropia dielétrica negativa, a banda de transmissão proibida sofre um deslocamento para a região de menores comprimentos de onda à medida que o campo elétrico aplicado é aumentado (ver figura 2.8). A presença do campo elétrico provoca um encurtamento do pitch característico, tendo como consequência o deslocamento do band gap para este sistema.

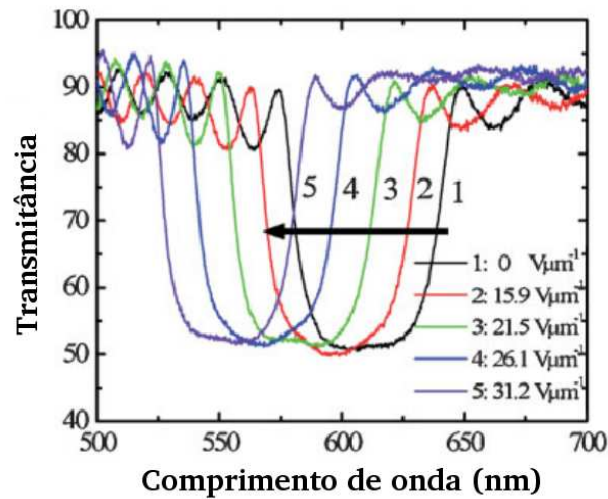


Figura 2.8: Deslocamento da banda de transmissão para a região de menores comprimentos de onda devido à influência de um campo elétrico externo [30].

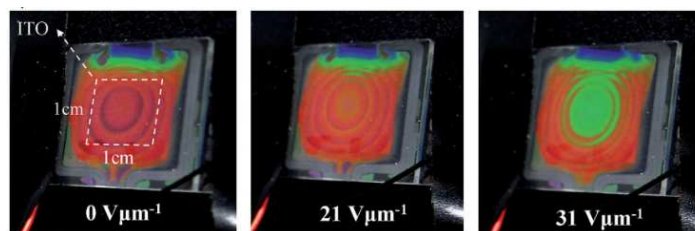


Figura 2.9: Deslocamento da banda de transmissão proibida para a região do azul devido à influência de um campo elétrico [30].



A figura 2.9 mostra a mudança da cor da célula de cristal líquido colestérico da região espectral correspondente ao vermelho para a região do verde na presença de um campo elétrico externo.

## 2.3 Modos Ressonantes

### 2.3.1 Analogia com Sistemas Desordenados

Em sólidos cristalinos, a perfeita simetria translacional permite a construção de modelos cujas soluções são funções de onda estendidas por todo o material. Uma estrutura cristalina pode ser imaginada como sendo formada por uma rede tridimensional de elementos (átomos ou moléculas) idênticos, espaçados regularmente. A inclusão de desordem nestes sistemas se caracteriza pelas imperfeições da rede, tais como, impurezas, isótopos estranhos, lacunas e(ou) deslocamentos. Uma clara consequência da presença de desordem em um determinado sistema cristalino é a bem conhecida lei de Ohm em um fio metálico.

O caso em que a temperatura absoluta tende a zero ( $T \rightarrow 0$ ) é particularmente importante. P. W. Anderson [31–33] mostrou que para um sistema que apresenta forte desordem nos níveis de energia, há a ocorrência de uma transição de uma fase metálica ( $R > 0$ , onde  $R$  é a resistência do meio) para uma fase isolante ( $R \rightarrow \infty$ ). Esta transição é chamada de transição metal-isolante induzida por desordem e caracteriza-se pela localização da função de onda eletrônica na presença de desordem [31; 34; 35].

Existe uma evidente analogia ente o fóton em um cristal fotônico e um elétron em um semiconductor. Esta semelhança pode ser usada para a investigação do espectro de transmissão de sistemas multicamadas [36], pois baseado nas propriedades fotônicas destes meios, a propagação da luz pode ser modificada de uma maneira controlada, para proporcionar novos fenômenos ópticos. Devido à similaridade com as redes cristalinas,

sistemas fotônicos têm sido investigados como um meio promissor para a observação de transições de localização óptica e para o surgimento de modos ressonantes associados à introdução de desordem e defeitos estruturais [24].

### 2.3.2 Defeitos na Estrutura Colestérica

Uma grande variedade de efeitos físicos são observados quando um defeito é inserido em um cristal líquido colestérico. Grande parte dos esforços em estudar cristais líquidos colestéricos como sistemas fotônicos se deve à necessidade de compreender os fenômenos associados à inserção de defeitos. O mecanismo usado para a produção de modos ressonantes na banda de transmissão proibida de um filme colestérico se dá por meio da inserção de defeitos estruturais. Diversos trabalhos tem demonstrado que a introdução de um defeito estrutural induz o surgimento de modos localizados dentro da banda de transmissão proibida de cristais líquidos colestéricos [37–39]. Estes defeitos estão associados à introdução de uma descontinuidade na periodicidade helicoidal (*twist defect*) [37] ou a inclusão de camadas isotrópicas ou anisotrópicas na estrutura colestérica [38; 40]. Mais recentemente foi demonstrado que uma variação espacial do pitch, consistindo no encurtamento ou no alongamento do mesmo, pode ser uma alternativa de geração de modos ressonantes na banda de transmissão proibida da fase colestérica [41].

#### Defeito Camada Dielétrica

Defeitos estruturais na fase colestérica consistem em introduzir uma ou mais camadas dielétricas em um filme colestérico, alterando assim a periodicidade dielétrica do sistema. Como resultado, observa-se o surgimento de modos ressonantes na banda de transmissão proibida [38; 40; 42; 43]. Neste caso, o comprimento de onda de um modo ressonante depende da posição do defeito e do índice de refração da camada dielétrica.

### Camada Isotrópica

Considere um filme formado por duas camadas colestéricas, de mesma espessura, separadas por um meio dielétrico isotrópico, conforme mostra a figura 2.10. A estrutura resultante é vista como um filme colestérico contendo um defeito, onde não há diferença na orientação do diretor nas duas interfaces dielétrico/colestérico.

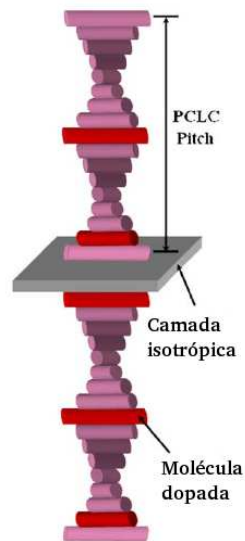


Figura 2.10: Esquema de filme colestérico contendo um defeito associado à inserção de uma camada isotrópica [44]

Nesta configuração, foi demonstrado teoricamente que o espectro de reflexão do filme exibe um modo ressonante associado à presença da camada dielétrica [44]. Em particular, foi observado que a presença do defeito modifica as propriedades de transmissão e reflexão de filme colestérico sob incidência normal de luz com diferentes polarizações, como mostra a figura 2.11. Neste trabalho, foi considerado um filme colestérico cuja distorção helicoidal do diretor tem o sentido horário.

Considere  $R_R$  e  $R_L$  como as reflectâncias para feixes circularmente polarizados nos sentidos horário e anti-horário, respectivamente. Em quase toda a faixa de comprimentos

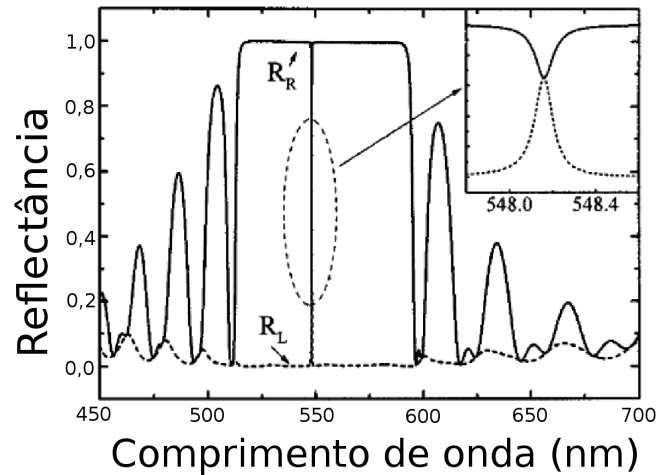


Figura 2.11: Espectro de reflexão de um filme colestérico contendo um defeito estrutural (camada dielétrica), sob incidência normal, para luz circularmente polarizada nos sentidos horário ( $R_R$ ) e anti-horário ( $R_L$ ). A distorção helicoidal do diretor se dá no sentido horário [38].

de onda definida por  $n_o P < \lambda_o < n_e P$ , foi observado que a luz circularmente polarizada no mesmo sentido da hélice colestérica é completamente refletida, enquanto que a luz com polarização circular no sentido oposto é transmitida. Este seria o comportamento típico para o espectro de reflexão de um filme colestérico homogêneo, a não ser pela presença de um modo ressonante localizado dentro da banda de transmissão proibida. De fato,  $R_R$  apresenta um vale para um comprimento de onda específico dentro do band gap. Por outro lado,  $R_L$  exibe um pico no comprimento de onda do modo ressonante.

Este comportamento pode ser explicado pela divergência na densidade de estados na frequência do modo ressonante, dando origem assim a este vale (pico) em  $R_D$  ( $R_L$ ) na banda de transmissão proibida. O defeito por camada isotrópica cria um par de modos degenerados e como resultado, a polarização do modo defeituoso depende da polarização da onda incidente [37].

Como foi argumentado anteriormente, o comprimento de onda do modo ressonante depende do índice de refração da camada isotrópica. A figura 2.12 mostra a dependência da reflectância  $R_L$  e do comprimento de onda dos modos ressonantes como função do

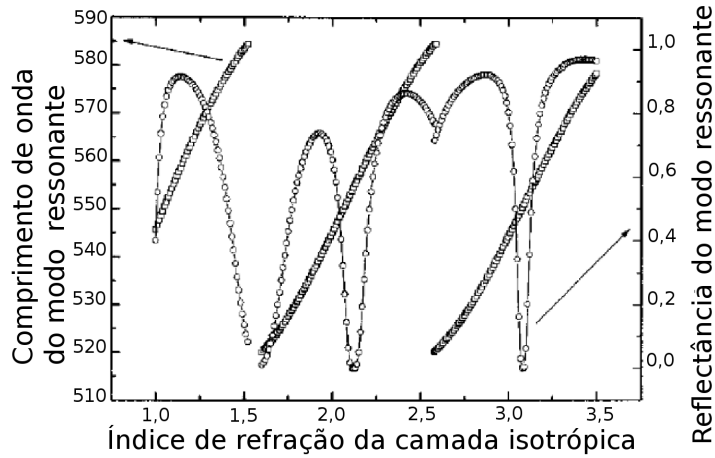


Figura 2.12: Comprimento de onda e reflectância  $R_L$  dos modos ressonantes como função do índice de refração da camada isotrópica [38].

índice de refração da camada isotrópica.

O modo associado ao defeito isotrópico pode apresentar intensidades diferentes, dependendo da relação entre o índice de refração do meio dielétrico  $n_d$  e o índice de refração médio do colestérico  $\bar{n} = \sqrt{(n_e^2 + n_o^2)/2}$ . O vale em  $R_D$  é mais profundo quando a razão entre o índice de refração do meio e o índice do refração médio do filme colestérico é maior que 1 ( $n_d/\bar{n} > 1$ ). É importante salientar também que a medida que o índice de refração do meio isotrópico aumenta, o comprimento de onda do modo associado ao defeito aumenta de um valor mínimo até um valor máximo dentro da banda proibida.

Em um filme colestérico homogêneo, a densidade de estados fotônicos apresenta picos nas fronteiras da banda de transmissão proibida, devido ao fato da velocidade de grupo anular-se em  $\lambda_{max} = n_e P$  e  $\lambda_{min} = n_o P$  [24]. Como resultado, filmes de cristais líquidos colestéricos dopados com corantes fotoluminescentes têm sido usados como dispositivos lasers que dispensam o uso de uma cavidade ressonante [45]. Contudo, a presença de um defeito na estrutura colestérica provoca o aparecimento de um modo ressonante dentro da banda de transmissão proibida do espectro, resultado da divergência da densidade de estados fotônicos naquela frequência. Desta forma, a inserção de um defeito por camada

isotrópica têm-se mostrado potencialmente aplicável no desenvolvimento de dispositivos lasers de baixo limiar de ativação. A figura 2.13 mostra a emissão laser para um determinado comprimento de onda (preto) e o espectro de reflexão para um sistema colestérico com camada isotrópica.

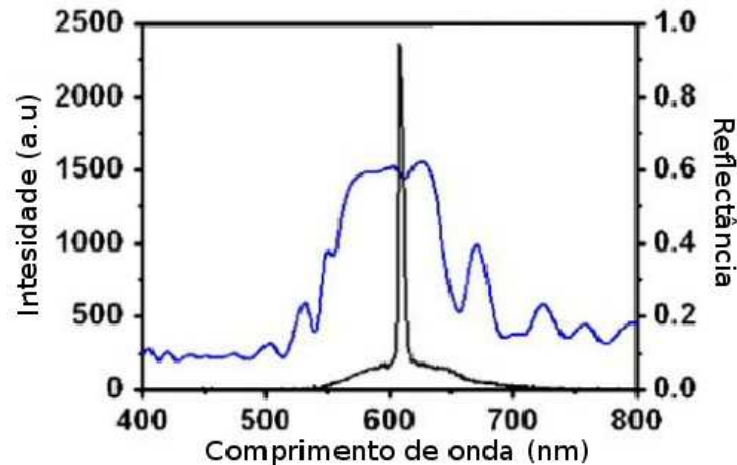


Figura 2.13: Emissão laser (preto) e espectro de reflexão (azul) para sistema colestérico com camada isotrópica [44].

Filmes colestéricos com defeitos isotrópicos podem ainda ser usados como filtros ópticos e refletores de banda larga para mostradores digitais que dispensam o uso de uma luz de fundo. Neste último caso, foi demonstrado que é possível gerar simultaneamente bandas de reflexão nas nas regiões do espectro do vermelho, azul e verde (ver figura 2.14) usando estruturas multicamadas formadas por sequências alternadas ou quase-periódicas (Fibonacci) de camadas isotrópicas e colestéricas [43; 46].

### Camada Anisotrópica

Um filme colestérico contendo um defeito anisotrópico consiste em uma estrutura formada por uma fina camada de material anisotrópico entre duas camadas de cristal líquido

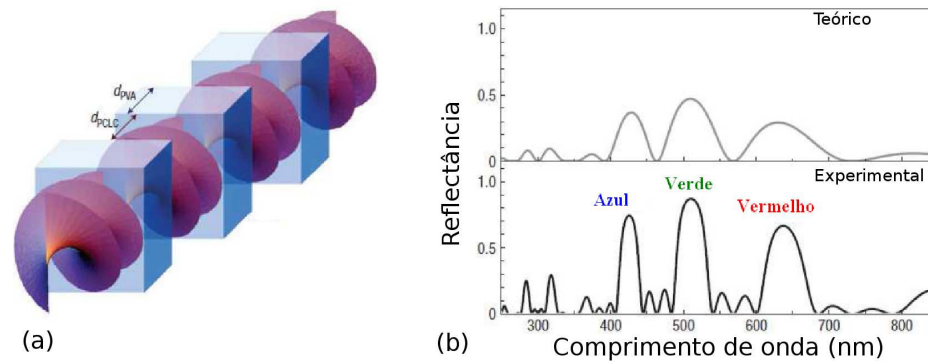


Figura 2.14: (a) Representação de uma seqüência alternada de camadas isotrópicas e colestéricas. (b) espectro de reflexão de uma seqüência alternada formada por quatro camadas colestéricas e 3 camadas dielétricas isotrópicas.[46].

colestérico 2.15. A propagação de uma onda eletromagnética em um filme colestérico contendo um defeito anisotrópico requer uma abordagem mais ampla para descrever efeitos ópticos neste sistemas. Neste caso, as propriedades ópticas são descritas a partir da amplitude e da fase das componentes do campo elétrico incidente [42]. Isto porque os modos normais em um meio anisotrópico com o eixo óptico fixo não correspondem aos modos normais de propagação em meio contendo uma distorção helicoidal no eixo óptico.

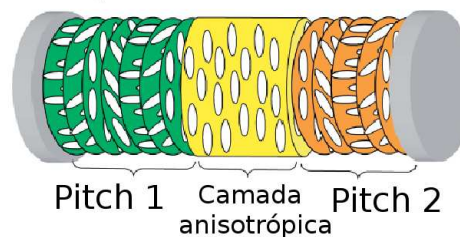


Figura 2.15: Esquema de um filme colestérico contendo um defeito anisotrópico [47].

A figura 2.16 mostra os espectros de reflexão de filmes colestéricos contendo um defeito anisotrópico com diferentes espessuras. Foi considerado o regime de incidência normal para feixes circularmente polarizados nos sentidos horário (linha sólida) e anti-horário (linha tracejada). O aparecimento dos modos ressonantes é evidenciado pela existência de picos (sentido da polarização igual ao da hélice) e vales (sentido da polarização oposto

ao da hélice) na banda de transmissão proibida de um filme colestérico. O comprimento de onda do defeito varia continuamente à medida que a espessura da camada anisotrópica é aumentada, cujo valor é delimitado pelas fronteiras que definem a banda de transmissão proibida. Além disso, verifica-se que as larguras do pico e do vale dependem da espessura da camada anisotrópica.

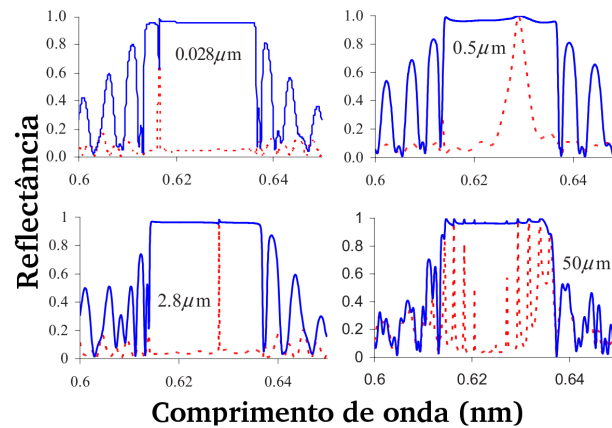


Figura 2.16: Espectro de reflexão de filmes colestéricos contendo um defeito anisotrópico com diferentes espessuras [42].

Uma outra característica do defeito anisotrópico é que sua sensibilidade à polarização da luz incidente depende da posição do defeito em relação ao plano de incidência do filme. Para um defeito anisotrópico localizado nas proximidades do plano de incidência do filme e com espessura maior que o pitch colestérico, observa-se a reflexão total da luz com polarização circular no sentido oposto ao da hélice descrita pelo diretor no meio colestérico. Por outro lado, se o defeito está localizado na extremidade oposta ao plano de incidência e possui espessura maior que o pitch colestérico, observa-se a reflexão completa da luz com polarização circular no mesmo sentido da distorção helicoidal do diretor [42]. Este resultado se deve à diferença de fase entre as componentes do campo elétrico, induzida pelo birrefringência do meio.

Essas características peculiares de um filme com defeito anisotrópico permitem algu-



mas aplicações, como por exemplo a construção de um diodo óptico. Este dispositivo permite o isolamento óptico por meio da transmissão de luz com polarização em uma direção específica e do bloqueio da outras. É possível desenvolver também fontes de luz elipticamente polarizadas e ajustáveis.

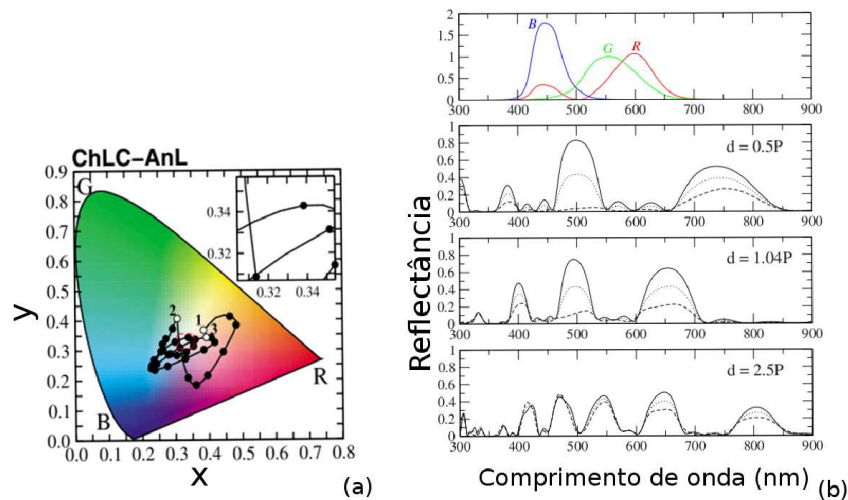


Figura 2.17: (a) Diagrama de cromaticidade e (b) Funções de associação cromática e espectro de reflexão de sequências alternadas formadas por camadas colestéricas e anisotrópicas, como funções da espessura  $d$  das camadas anisotrópicas [40].

As propriedades espectrais de sistemas multicamadas formados por uma sequência alternada de camadas colestéricas e anisotrópicas apresentam uma forte dependência com a espessura dos defeitos [40]. Em particular, foi observado que é possível gerar bandas de reflexão a partir da inserção de camadas anisotrópicas alternandas com camadas colestéricas. Estas bandas podem estar situadas em regiões do espectro que correspondem aos comprimentos de onda associadas as cores vermelha, verde e azul, como mostra a figura 2.17b. Na figura 2.17a, apresenta o diagrama de cromaticidade que representa a projeção no plano  $(x, y)$  para todos os valores de cromaticidade visíveis. Neste sistema, nota-se que a cromaticidade se aproxima da região do branco para uma determinada espessura das camadas anisotrópicas. [40]. Estes resultados mostram o potencial deste tipo de estrutura para o desenvolvimento de mostradores digitais e filtros de banda óptica.

### Defeito gerado por um salto do diretor (twist defect)

Um outro tipo de defeito estrutural pode ser gerado por meio da inserção de um salto na distorção helicoidal do diretor, como mostra a figura 2.18. Este tipo de defeito foi proposto por Gernack e colaboradores [37], apresentando uma rica fenomenologia associada às propriedades espectrais destes sistemas. O comprimento de onda do defeito pode ser sintonizado no intervalo definido pelas fronteiras da banda proibida, por meio da variação do ângulo do salto no diretor de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . Uma salto de  $90^\circ$  produz um defeito localizado no centro da banda de transmissão proibida. Um defeito correspondente a um salto na distorção helicoidal foi realizado experimentalmente pelo empilhamento de filmes colestéricos poliméricos, ajustando a fase relativa entre os diretores na interface entre os filmes [48; 49]. Este tipo de defeito também foi usado em estruturas de filmes finos quirais [50], que possuem propriedades ópticas similares aos cristais líquidos colestéricos. Medidas do espectro de transmissão nestas amostras demonstraram que um pico de ressonância surge no centro da banda de transmissão proibida.

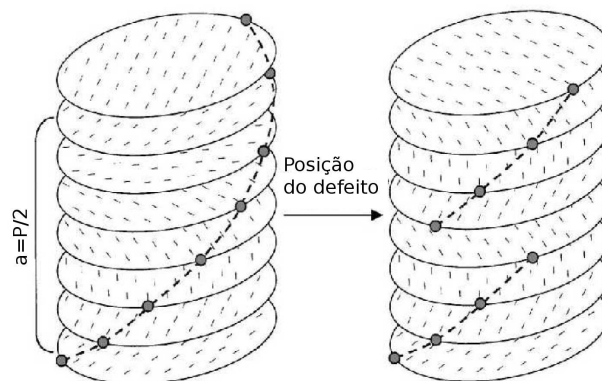


Figura 2.18: Esquema típico de um defeito correspondente a um salto na distorção helicoidal do diretor [37].

Como foi dito anteriormente, a presença de um salto de  $90^\circ$  na distorção helicoidal introduz um modo localizado no centro da banda de transmissão proibida para luz cir-

cularmente polarizada no mesmo sentido da hélice colestérica [37]. Diferentemente dos defeitos apresentados anteriormente, as propriedades espectrais associados à presença deste tipo de defeito apresentam um comprimento característico  $L_{co}$  que delimita dois regimes de transmissão. Para um filme com espessura  $L$  inferior ao comprimento característico ( $L < L_{co}$ ), os modos localizados são excitados de maneira mais eficiente para uma onda incidente circularmente polarizada no mesmo sentido da estrutura helicoidal, com a densidade de estados fotônicos exibindo uma distribuição espacial exponencial ao longo da amostra. Contudo, a densidade de estados fotônicos diverge na região do defeito, resultando em um pico de transmissão no comprimento de onda associado ao defeito, como mostra a figura 2.19a. Para um filme com espessura superior ao comprimento característico ( $L > L_{co}$ ), o modo ressonante associado ao defeito torna-se mais evidente para onda incidente com polarização circular no sentido oposto ao da hélice colestérica, com um pico surgindo na reflectância para o comprimento de onda associado ao defeito, como mostra a figura 2.19b.

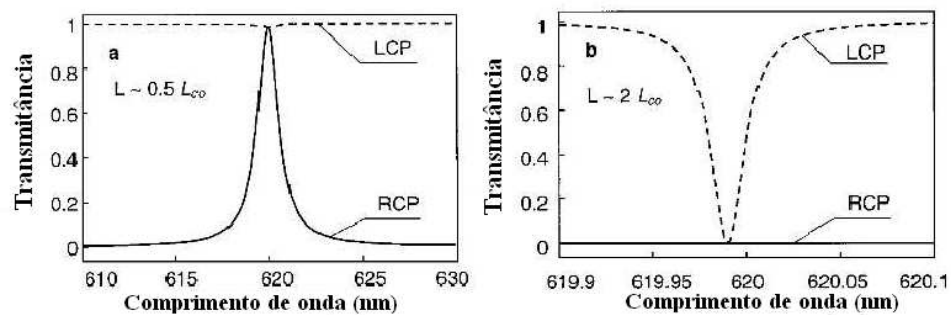


Figura 2.19: Transmitância de filmes colestéricos para luz circularmente polarizada no mesmo sentido (linha sólida) e no sentido oposto (linha tracejada) ao da distorção helicoidal do diretor: (a) Espessura do filme  $L$  é menor que comprimento característico  $L_{co}$ . (b) Espessura do filme  $L$  é maior que o comprimento característico  $L_{co}$  [37].

A figura 2.19b mostra o desaparecimento do pico de transmissão da luz circularmente polarizada a direita (mesmo sentido da hélice colestérica) e o surgimento de um pico na reflexão da luz circularmente polarizada a esquerda (sentido oposto da hélice colestérica)

para o comprimento de onda associado ao defeito. A variação da transmitância e reflectância é mostrada na figura 2.20. O comprimento característico que delimita estes dois regimes é definido pelo cruzamento das curvas de transmitância e reflectância das ondas com polarizações circulares no mesmo sentido e no sentido oposto à hélice colestérica, respectivamente.

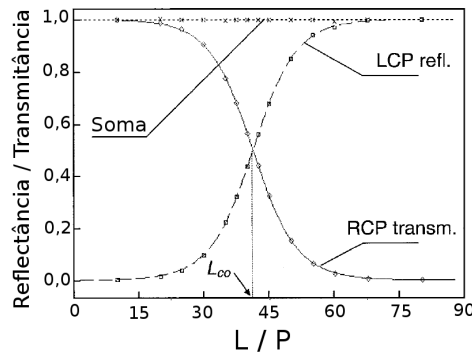


Figura 2.20: Transmitância e Reflectância para ondas incidentes com polarizações circulares a direita e a esquerda, respectivamente, como função da espessura do filme colestérico, medida em termos do pitch  $P$  [37].

É importante notar a diferença estrutural de um defeito por camada dielétrica de um defeito por torção do diretor. Assim como os cristais fotônicos em uma dimensão, o filme colestérico com um defeito por camada dielétrica pode ser considerado como um microressonador óptico. Quando a hélice do colestérico é interrompida pela camada dielétrica, esta atua como uma cavidade do ressonador colocada entre espelhos dielétricos (meio colestérico). O defeito por torção na estrutura colestérica também dá origem a um modo ressonante, porém a estrutura física deste sistema não se assemelha a um microressonador, uma vez que não existe um meio fazendo o papel de ressonador. Para este tipo de defeito, o ressonador é composto exclusivamente por espelhos colestéricos situados lado a lado [51].

Uma das evidências experimentais para o surgimento de modos ressonantes devido a este tipo de defeito foi obtida pela emissão espontânea e emissão laser de baixo limiar,

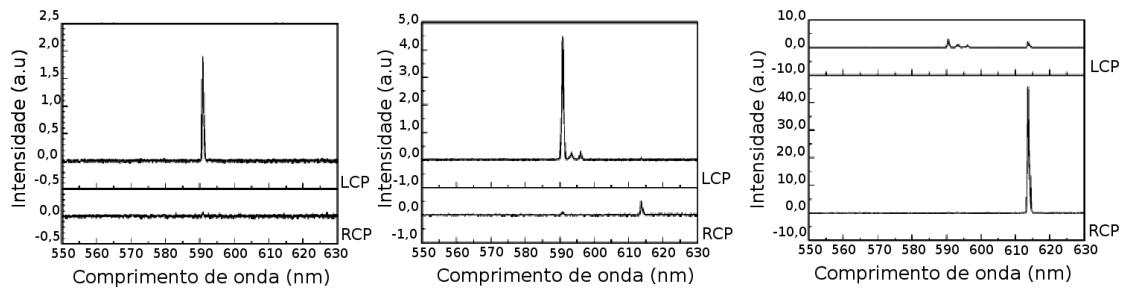


Figura 2.21: Emissão laser para diferentes energias de ativação de um filme colestérico contendo um defeito por torção no diretor [48].

como mostra a figura 2.21 [48]. Neste caso, um filme colestérico foi submetido a radiação UV, com parte do filme sendo retirada após esse tratamento. O material retirado foi então substituído por outro que não havia sido exposto à radiação. Este procedimento resultou em uma diferença de fase na orientação do diretor na interface entre os filmes. Os resultados experimentais para o pico de fluorescência e linha de emissão laser apresentaram grande concordância com a previsão teórica [37].

### Defeito gerado por variação espacial do pitch

Em um cristal líquido colestérico com pitch variando espacialmente, temos que o vetor diretor não apresenta uma rotação uniforme ao longo do eixo  $z$ . Esta variação espacial pode obedecer a diferentes formas funcionais, tais como um perfil exponencial [52] ou linear [51]. A variação espacial do pitch pode ser usada como uma alternativa para a geração de modos ressonantes na banda de transmissão proibida. Neste caso, o filme colestérico apresenta um encurtamento ou um alongamento local do pitch 2.22, que pode ser originado por processos fotoquímicos [53; 54]. Desta forma, não há uma descontinuidade nas propriedades dielétricas da amostra, uma vez que a rotação do diretor ocorre continuamente ao longo do filme. Outras formas de induzir uma variação espacial

no pitch são por meio de processos ópticos não-lineares [55] ou por processos térmicos [56].

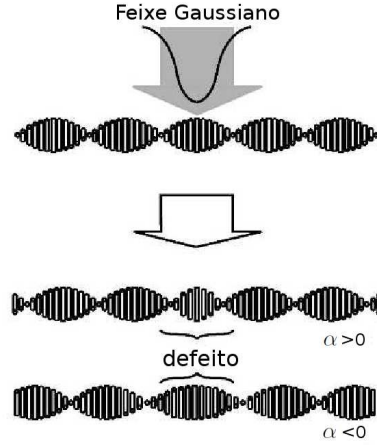


Figura 2.22: Representação de uma variação local no pitch de um filme colestérico [41].

### Taxa angular de rotação do diretor

Por meio de um feixe laser Gaussiano, foi investigada a possibilidade de induzir uma variação espacial no pitch de uma amostra colestérica dopada com corante. Neste caso, foi proposto que taxa angular para a rotação do diretor apresentaria uma forma funcional Gaussiana [41], dado por:

$$\frac{d\theta}{dz} = 2\pi \left[ 1 + \alpha \exp\left(\frac{-2z^2}{\omega^2}\right) \right], \quad (2.16)$$

onde,

$$\begin{aligned} n_x &= \cos\theta(z), \\ n_y &= \sin\theta(z), \\ n_z &= 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Neste processo, o encurtamento ou alongamento do pitch colestérico depende de um parâmetro  $\alpha$ , que representa a dependência da absorção do corante com a irradiação. O espectro de transmissão deste sistema apresenta o aparecimento de modos ressonantes conforme mostra a figura 2.23. O surgimento de modos ressonantes ocorreu tanto para o encurtamento do pitch, evidenciado por  $\alpha < 0$ , quanto para o alongamento do pitch  $\alpha > 0$ . Porém, quando o pitch é alongado, o modo ressonante aparece a partir da parede a direita do band gap e se desloca para menores comprimentos de onda a medida o valor de  $\alpha$  aumenta. Quando o pitch sofre um encurtamento, o modo ressonante aparece a partir da parede a esquerda do band gap e se desloca para maiores comprimentos de onda a medida o valor de  $\alpha$  diminui.

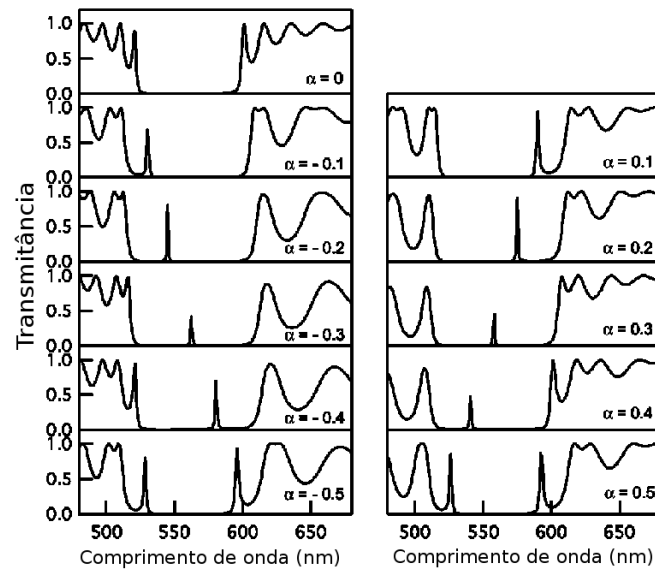


Figura 2.23: Espectro de transmitância de um filme de cristal líquido colestérico contendo uma taxa angular para a rotação do diretor em uma forma funcional gaussiana, para vários valores de  $\alpha$  [41].

### Variação linear

O perfil espacial do pitch de um filme colestérico pode apresentar diferentes formas funcionais. Uma das formas mais simples corresponde a um perfil linear ao longo do eixo helicoidal  $z$  [51; 57], dado por:

$$P(z) = P_{min} \left( 1 + \frac{P_{max} - P_{min}}{P_{min}} \frac{z}{d} \right), \quad (2.18)$$

onde  $P(z)$  representa o pitch colestérico no ponto  $z$ .  $P_{min}$  e  $P_{max}$  correspondem aos valores mínimos e máximos para o pitch ao longo de um filme com espessura  $d$ . Este comportamento do pitch pode ser obtido por meio de um gradiente foto-induzido na concentração uma mistura de compostos quirais e aquirais. Outra forma de induzir este tipo de perfil no pitch seria por meio da difusão térmica de duas camadas colestéricas com pitch diferentes.

A figura 2.24a mostra a formação de uma banda de transmissão proibida em filmes de cristal líquido colestérico com o pitch variando linearmente entre o valor mínimo de pitch,  $P_{min}$ , e o valor máximo  $P_{max}$ . Percebemos aqui que a banda de transmissão proibida torna-se bem definida quando a espessura do filme é de aproximadamente  $30P_{min}$ . Novamente, é possível induzir a formação de modos ressonantes no interior da banda proibida a partir da superposição de filmes com diferentes perfis lineares. No caso em que um defeito tipo salto é inserido na estrutura de um filme com um perfil linear do pitch, é possível observar o surgimento de um modo ressonante no interior da banda proibida (ver figura 2.24b) [57].

Variando alguns parâmetros característicos dos filmes colestéricos, é possível induzir de forma controlada o surgimento de modos ressonantes na banda de transmissão proibida destes sistemas. Em particular, modos ressonantes estão associados com uma mudança no caminho óptico devido a alterações na periodicidade das propriedades dielétricas da amostra. Esta característica permite a sintonizar de forma eficiente o comprimento de



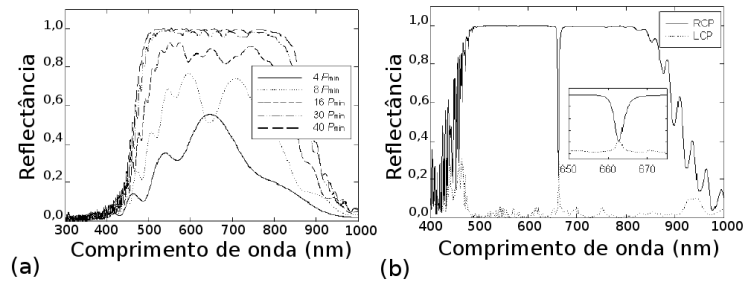


Figura 2.24: (a) Espectro de reflexão de um filme colestérico com um perfil linear do pitch. (b) Espectro de reflexão para filme colestérico com perfil linear no pitch e contendo um defeito do tipo salto no diretor [57].

onda do modo ressonante, abrindo assim a possibilidade de desenvolver novos dispositivos eletro-ópticos ajustáveis. Outra motivação para o estudo de cristais líquidos colestéricos com variação espacial do pitch se dá pela possibilidade de reflexão em uma faixa de frequências maior. Alguns trabalhos experimentais [44; 54] têm demonstrado ainda que este tipo de defeito provocado na estrutura colestérica pode ser utilizado na produção de filtros óptico e mostradores digitais [58].

### Variação exponencial

Além de um perfil linear, é possível também implementar um perfil exponencial para o pitch [59], dado por:

$$P(z) = P_{min} e^{\frac{z}{d} \ln \gamma}, \quad (2.19)$$

onde  $P(z)$  representa o pitch no ponto  $z$  ao longo do eixo colestérico.  $P_{min}$  corresponde ao valor mínimo do pitch ao longo da amostra.  $d$  é a espessura da estrutura e  $\gamma$  é a razão entre o valor mínimo  $P_{min}$  e o valor máximo  $P_{max}$  do pitch ao longo da amostra. Esta variação espacial do pitch pode ser realizada por meio de tratamento térmico ou fotodifusão induzida [59].

A existência deste tipo de perfil espacial do pitch induz uma alargamento na banda de transmissão proibida característico de um filme colestérico. Além disso, é possível induzir o surgimento de modos ressonantes na banda de transmissão proibida de um filme de espessura  $2d$ , superpondo em duas camadas colestéricas com perfis exponenciais do pitch representados por:

$$P_I(z) = P_{min} e^{\frac{z}{d} \ln \gamma}, \quad (0 < z < d) \quad (2.20)$$

$$P_{II}(z) = P_{max} e^{-\frac{z}{d} \ln \gamma}, \quad (d < z < 2d). \quad (2.21)$$

A figura 2.25 apresenta o espectro de transmissão do filme resultante para luz circularmente polarizada em ambos os sentidos. À medida que a espessura do filme aumenta, o número de modos ressonantes cresce:  $2d = 10P_{min}$  (figura 2.25a),  $2d = 21P_{min}$  (2.25b) e  $2d = 46P_{min}$  (2.25c).

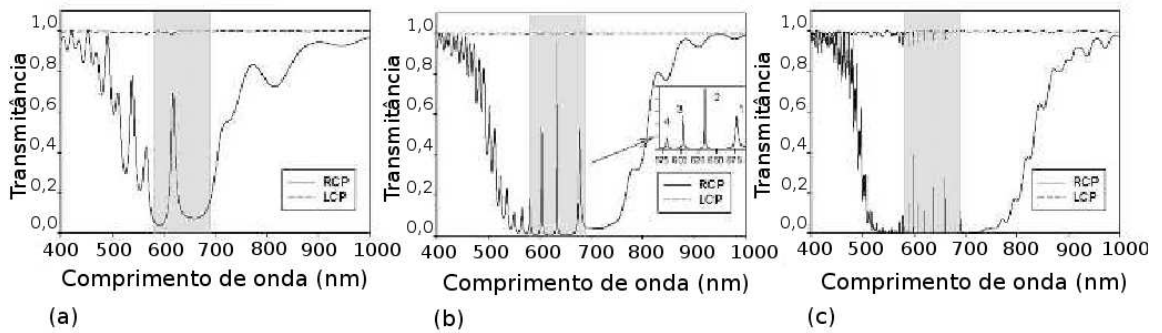


Figura 2.25: Transmitância para filmes formados por duas camadas colestéricas com diferentes perfis exponenciais no pitch. Note que o número de modos ressonantes cresce à medida que a espessura do filme aumenta: (a)  $2d = 10P_{min}$ , (b)  $2d = 21P_{min}$  e (c)  $2d = 46P_{min}$  [59].

Embora o número de modos ressonantes cresça quando a espessura do filme é aumentada, a intensidade observada para estes modos tende a diminuir. Isto porque a variação local do pitch tende a afetar menos as propriedades espectrais destes sistema quando a

espessura dos filmes é aumentada.

## Capítulo 3

# Formalismo de Berreman

### 3.1 Introdução

No capítulo anterior, foi apresentada uma breve revisão sobre as propriedades ópticas da fase colestérica, onde foi possível observar como as propriedades espectrais destes sistemas são afetadas pela presença de agentes externos e pela inserção de defeitos em sua estrutura periódica. De fato, vários trabalhos teóricos e experimentais demonstraram o surgimento de modos ressonantes na principal banda de reflexão da fase colestérica como resultado da discontinuidade na periodicidade helicoidal das propriedades dielétricas destes sistemas. Embora tais modos tenham sido amplamente investigados, poucos trabalhos têm sido dedicados ao estudo do surgimento de modos ressonantes devido a uma deformação espacial contínua na estrutura helicoidal colestérica. Dentro deste contexto, este trabalho visa estudar a possibilidade de geração de modos na banda de transmissão proibida da fase colestérica como resultado de uma deformação Gaussiana no pitch. Para tanto, este capítulo será dedicado à apresentação do formalismo que será utilizado para descrever as propriedades de transmissão da fase colestérica.

Os métodos utilizados para estudar a propagação de ondas eletromagnéticas através

de um meio material dependem da natureza da interação da luz com a matéria. Em meios onde a intensidade dos campos eletromagnéticos não é suficiente para modificar suas propriedades dielétricas e desprezando efeitos não-lineares, a propagação da luz pode ser completamente descrita pelas propriedades ópticas lineares destes meios e uma grande variedade de formalismos têm sido utilizados de forma bem sucedida. Um cenário completamente distinto é observado em meios onde as propriedades ópticas dependem da intensidade dos campos eletromagnéticos. Tais meios são chamados de não-lineares e a modelagem da propagação da luz nestes sistemas tem se apresentado como um grande desafio devido a enorme complexidade dos fenômenos decorrentes de respostas ópticas não-lineares. Embora muitos trabalhos tenham explorado os efeitos não-lineares associados ao fenômeno de reorientação do diretor induzida pelo torque óptico nas fases nemática e colésterica [12], este é um mecanismo lento e muitas propriedades ópticas destes sistemas podem ser descritas considerando estes meios como lineares.

A velocidade de propagação de uma onda plana em um meio anisotrópico uniaxial depende da direção relativa entre o vetor polarização e o eixo óptico do meio. De fato, existem duas soluções bem definidas para a polarização e a velocidade de fase da onda, que dependem da direção de propagação em relação ao eixo óptico. Diferentes métodos aproximativos têm sido usados para solucionar este problema, uma vez que a direção do eixo óptico varia helicoidalmente na fase colesterica. Os principais métodos são o formalismo da adição de camadas de Ambartsumian [42], matriz de espalhamento [48], o formalismo de Vries [60], cálculo de elementos finitos [61] e o formalismo de Berreman [43; 62]. Cada um destes métodos tem apresentado resultados compatíveis com aqueles observados experimentalmente, de forma que a escolha de um deles depende apenas do custo computacional e da limitação na determinação de alguns parâmetros físicos, tais como a densidade de estados e a densidade de energia armazenada no campo elétrico. Nas próximas seções apresentaremos o formalismo de Berreman, método que permite descrever quantitativamente a propagação de uma onda plana em um meio cujo índice

de refração varia espacialmente. Apesar de ser um método aproximativo, este produz resultados muito próximos daqueles observados experimentalmente. Tendo apresentado como vantagem uma fácil implementação computacional.

### 3.2 Equação de Berreman

O formalismo de Berreman consiste em representar as equações de Maxwell em um formato matricial  $6 \times 6$ , derivando expressões para os elementos de matrizes não nulos. Inicialmente, considere as equações de Maxwell no sistema Gaussiano:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho , \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} , \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 , \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 , \quad (3.4)$$

onde  $\rho$  é a densidade de cargas livres,  $\vec{D}$  o deslocamento elétrico,  $\vec{H}$  o campo magnético,  $\vec{J}$  a densidade de corrente,  $\vec{E}$  o campo elétrico,  $\vec{B}$  a indução magnética e  $c$  a velocidade da luz no vácuo. Sabendo que

$$\nabla \times \vec{H} = \hat{i} \left( \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) + \hat{j} \left( \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) + \hat{k} \left( \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) , \quad (3.5)$$

e

$$\nabla \times \vec{E} = \hat{i}\left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z}\right) + \hat{j}\left(\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x}\right) + \hat{k}\left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y}\right), \quad (3.6)$$

podemos identificar nas equações (3.2) e (3.5) que

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = \frac{1}{c} \frac{\partial D_x}{\partial t}$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = \frac{1}{c} \frac{\partial D_y}{\partial t}, \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = \frac{1}{c} \frac{\partial D_z}{\partial t},$$

onde consideramos que a densidade de corrente  $\vec{J}$  é nula no meio.

Se a densidade de cargas livres é tomada como nula, podemos usar o mesmo procedimento nas equações (3.3) e (3.6), de forma que

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} = \frac{1}{c} \frac{\partial B_x}{\partial t}$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} = \frac{1}{c} \frac{\partial B_y}{\partial t}, \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} = \frac{1}{c} \frac{\partial B_z}{\partial t}.$$

Das equações (3.7) e (3.9) podemos montar a seguinte relação matricial:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -\frac{\partial}{\partial x} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial z} & -\frac{\partial}{\partial y} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\partial}{\partial z} & 0 & \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial}{\partial y} & -\frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \\ H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \\ B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

que pode ser abreviada para:

$$\mathbf{RG} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{C}. \quad (3.10)$$

Ignorando efeitos ópticos não-lineares, podemos escrever uma relação linear entre  $G$  e  $C$  como sendo:

$$\mathbf{G} = \mathbf{MC}, \quad (3.11)$$

onde  $M$  é a matriz que descreve o meio e é dada por:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} & \rho_{14} & \rho_{15} & \rho_{16} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} & \rho_{24} & \rho_{25} & \rho_{26} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} & \rho_{34} & \rho_{35} & \rho_{36} \\ \rho_{41} & \rho_{42} & \rho_{43} & \mu_{44} & \mu_{45} & \mu_{46} \\ \rho_{51} & \rho_{52} & \rho_{53} & \mu_{54} & \mu_{55} & \mu_{56} \\ \rho_{61} & \rho_{62} & \rho_{63} & \mu_{64} & \mu_{65} & \mu_{66} \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

sendo  $\mu$  a permeabilidade magnética,  $\epsilon$  o tensor dielétrico e  $\rho$  o tensor rotação óptica.

O primeiro e terceiro quadrantes de  $\mathbf{M}$  serão diferentes de zero apenas para meios



opticamente ativos.

Uma vez que as densidades de cargas livres e de corrente são nulas no meio de propagação, os campos eletromagnéticos são definidos como:

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_0 e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \\ \vec{H} &= \vec{H}_0 e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)},\end{aligned}$$

onde  $\vec{E}_0 = E_x \hat{i} + E_y \hat{j} + E_z \hat{k}$  e  $\vec{H}_0 = H_x \hat{i} + H_y \hat{j} + H_z \hat{k}$ . O vetor de onda é dado por  $\vec{k} = \frac{\omega}{c} n \hat{s}$ , sendo  $\hat{s}$  o versor que determina a direção de propagação e  $n$  o índice de refração correspondente a uma dada polarização do campo elétrico. Das equações (3.9) e (3.10), obtemos a seguinte equação:

$$\mathbf{R}\mathbf{\Gamma} = \frac{-i\omega}{c}\mathbf{M}\mathbf{\Gamma}, \quad (3.13)$$

onde  $\mathbf{\Gamma}$  é a parte espacial de  $\mathbf{G}$ . As equações de Drude [63] para propagação de luz em meios opticamente ativos são:

$$\nabla \times \vec{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c} \vec{H}, \quad (3.14)$$

$$-\nabla \times \vec{H} = \frac{-\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\gamma}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{E}) = \frac{\epsilon i\omega \vec{E}}{c} + \frac{\omega^2 \gamma \vec{H}}{c^2}, \quad (3.15)$$

onde  $\epsilon$  e  $\omega$  dependem da frequência  $\omega$ .

Comparando essas equações acima com os elementos da matriz  $M$  e com a equação

(3.11), podemos reescrever a matriz  $M$  com os seguintes quadrantes:

$$\begin{aligned}\rho &= \left(\frac{-i\omega\gamma}{c}\mathbf{I}\right) && \mathbf{1}^{\circ} \text{ quadrante} \\ \varepsilon &= \epsilon\mathbf{I} && \mathbf{2}^{\circ} \text{ quadrante} \\ \rho' &= \mathbf{O} && \mathbf{3}^{\circ} \text{ quadrante} \\ \mu &= \mathbf{I} && \mathbf{4}^{\circ} \text{ quadrante} .\end{aligned}$$

$\mathbf{I}$  é a matriz identidade e  $\mathbf{O}$  a matriz nula. Desta maneira,  $M$  pode ser expressa como:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 & (-i\omega\gamma)/c & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 & 0 & -(i\omega\gamma)/c & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon & 0 & 0 & -(i\omega\gamma)/c \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (3.16)$$

Para descrever a rotação da luz em certos meios isotrópicos submetidos a um campo magnético na direção  $z$ , Born [64] utilizou uma expressão que na notação proposta por Berreman se reduz a:

$$\begin{aligned}\rho &= \mathbf{O} \\ \varepsilon &= \begin{pmatrix} \epsilon & -i\gamma & 0 \\ i\gamma & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \\ \rho' &= \mathbf{O}\end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\mu = \mathbf{I}$$

Assim, temos então que

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \epsilon & -i\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i\gamma & \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

sendo  $\gamma$  proporcional ao campo magnético aplicado e dependente da frequência, assim como  $\epsilon$ .

O nosso objetivo é calcular as soluções para a equação (3.13) para o caso de ondas planas incidindo obliquamente no plano  $xz$ , onde a matriz  $\mathbf{M}$  seja função apenas de  $z$  conforme figura 3.1.

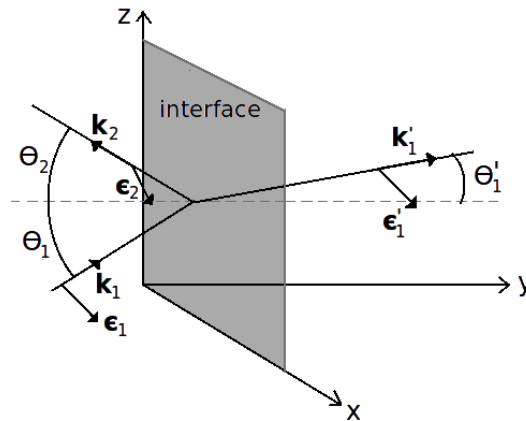


Figura 3.1: Campo elétrico incidindo obliquamente no plano  $xz$

Para este caso, a componente do vetor de propagação na direção  $x$ ,  $\eta$ , é uma constante e não há nenhuma componente em  $y$ . Soluções para este caso tem em comum o fator

$e^{i\eta x}$ . O primeiro quadrante de  $\mathbf{R}$  (operador rotação) é expresso da seguinte forma:

$$\mathbf{R}_1 = \nabla_{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -i\eta \\ 0 & i\eta & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

O terceiro quadrante  $R_3$  é a matriz transposta de  $R_1$ . A equação (3.13) pode ser redefinida como:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -i\eta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i\eta & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial z} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\partial}{\partial z} & 0 & i\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i\eta & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \Gamma_3 \\ \Gamma_4 \\ \Gamma_5 \\ \Gamma_6 \end{pmatrix} = \frac{-i\omega}{c} \begin{pmatrix} \epsilon & -i\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i\gamma & \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \Gamma_3 \\ \Gamma_4 \\ \Gamma_5 \\ \Gamma_6 \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

A terceira e a sexta linhas são duas equações algébricas lineares das componentes de  $\Gamma$ , que podem ser resolvidas em termos das outras quatro. Podemos eliminar essas duas variáveis e ficar com quatro equações diferenciais de primeira ordem com quatro variáveis. Decidimos eliminar  $E_z = \Gamma_3$  e  $H_z = \Gamma_6$ . As quatro equações diferenciais a partir de (3.20) são:

$$\frac{-ic}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma_5 = \sum_{j=1}^6 M_{1j} \Gamma_j ; \quad (3.21)$$

$$\frac{ic}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma_4 = \sum_{j=1}^6 M_{2j} \Gamma_j - \frac{c\eta}{\omega} \Gamma_6 ; \quad (3.22)$$

$$\frac{ic}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma_2 = \sum_{j=1}^6 M_{4j} \Gamma_j ; \quad (3.23)$$

$$\frac{-ic}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma_1 = \sum_{j=1}^6 M_{5j} \Gamma_j + \frac{\eta c}{\omega} \Gamma_3 . \quad (3.24)$$

As duas equações algébricas são:

$$\begin{aligned} \frac{-c\eta}{\omega} \Gamma_5 &= \sum_{j=1}^6 M_{3j} \Gamma_j ; \\ \frac{c\eta}{\omega} \Gamma_2 &= \sum_{j=1}^6 M_{6j} \Gamma_j . \end{aligned} \quad (3.25)$$

Escrevendo  $\Gamma_3$  e  $\Gamma_6$  em termos das outras variáveis teremos:

$$\begin{aligned} \Gamma_3 &= a_{31} \Gamma_1 + a_{32} \Gamma_2 + a_{34} \Gamma_4 + a_{35} \Gamma_5 \\ \Gamma_6 &= a_{61} \Gamma_1 + a_{62} \Gamma_2 + a_{64} \Gamma_4 + a_{65} \Gamma_5 , \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde

$$\begin{aligned} a_{31} &= \frac{M_{61}M_{36} - M_{31}M_{66}}{d} \\ a_{32} &= \frac{[(M_{62} - c\eta/\omega)M_{36} - M_{32}M_{66}]}{d} \\ a_{34} &= \frac{[M_{64}M_{36} - M_{34}M_{66}]}{d} \\ a_{35} &= \frac{M_{65}M_{36} - (M_{35} - c\eta/\omega)M_{66}}{d} \\ a_{61} &= \frac{M_{63}M_{31} - M_{33}M_{61}}{d} \\ a_{62} &= \frac{[M_{63}M_{32} - M_{33}(M_{62} - c\eta/\omega)]}{d} \\ a_{64} &= \frac{M_{63}M_{34} - M_{33}M_{64}}{d} \\ a_{65} &= \frac{[M_{63}(M_{35} + c\eta/\omega) - M_{33}M_{65}]}{d} , \end{aligned} \quad (3.27)$$

sendo  $d = M_{33}M_{66} - M_{36}M_{63}$ .

A eliminação de  $\Gamma_3$  e  $\Gamma_6$  é finalmente obtida ao substituirmos a equação (3.26) em

(3.21 - 3.24). Como resultado temos:

$$\begin{aligned} \frac{-ic}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma_5 &= \Gamma_1(M_{11} + M_{13}a_{31} + M_{16}a_{61}) + \Gamma_2(M_{12} + M_{13}a_{32} + M_{16}a_{62}) \\ &+ \Gamma_4(M_{13}a_{34} + M_{14} + M_{16}a_{64}) + \Gamma_5(M_{13}a_{35} + M_{15} + M_{16}a_{65}) ; (3.28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{ic}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma_4 &= \Gamma_1(M_{21} + M_{23}a_{31} + M_{26}a_{61} - \frac{c\eta}{\omega}a_{61}) + \Gamma_2(M_{22} + M_{23}a_{32} + M_{26}a_{62} \\ &- \frac{\eta c}{\omega}a_{62}) + \Gamma_4(M_{23}a_{34} + M_{24} + M_{26}a_{64} - \frac{\eta c}{\omega}a_{64}) + \Gamma_5(M_{25} + M_{23}a_{35} \\ &+ M_{26}a_{65} - \frac{c\eta}{\omega}a_{65}) ; \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{ic}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma_2 &= \Gamma_1(M_{41} + M_{43}a_{31} + M_{46}a_{61}) + \Gamma_2(M_{42} + M_{43}a_{32} + M_{46}a_{62}) \\ &+ \Gamma_4(M_{43}a_{34} + M_{44} + M_{46}a_{64}) + \Gamma_5(M_{45} + M_{43}a_{35} + M_{46}a_{65}) ; (3.30) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{-ic}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma_1 &= \Gamma_1(M_{51} + M_{53}a_{31} + M_{56}a_{61} - \frac{\eta c}{\omega}a_{31}) + \Gamma_2(M_{52} + M_{53}a_{32} + M_{56}a_{62} \\ &- \frac{\eta c}{\omega}a_{32}) + \Gamma_4(M_{53}a_{34} + M_{54} + M_{56}a_{64} - \frac{\eta c}{\omega}a_{34}) + \Gamma_5(M_{53}a_{35} + M_{55} \\ &+ M_{56}a_{65} - \frac{\eta c}{\omega}a_{35}) . \end{aligned} \quad (3.31)$$

As equações (3.2 - 3.31) podem ser escritas como:

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ H_x \\ H_y \end{pmatrix} = \frac{i\omega}{c} \begin{pmatrix} S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \\ -S_{31} & -S_{32} & -S_{33} & -S_{34} \\ -S_{21} & -S_{22} & -S_{23} & -S_{24} \\ S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ H_x \\ H_y \end{pmatrix}, \quad (3.32)$$

ou ainda,

$$\frac{d\psi}{dz} = ik\mathbf{D}\psi . \quad (3.33)$$

A equação acima é denominada de equação de Berreman [62], onde  $\mathbf{D}$  é a matriz  $4 \times 4$  de Berreman , com os elementos definidos por:

$$\begin{aligned} D_{11} &= S_{41} = M_{51} + M_{56}a_{61} + a_{31}(M_{53} - \eta c/\omega) ; \\ D_{12} &= S_{42} = M_{52} + M_{56}a_{62} + a_{32}(M_{53} - \eta c/\omega) ; \\ D_{13} &= S_{43} = M_{54} + M_{56}a_{64} + a_{34}(M_{53} - \eta c/\omega) ; \\ D_{14} &= S_{44} = M_{55} + M_{56}a_{65} + a_{35}(M_{53} - \eta c/\omega) ; \\ D_{21} &= -S_{31} = -(M_{41} + M_{43}a_{31} + a_{61}M_{46}) ; \\ D_{22} &= -S_{32} = -(M_{42} + M_{43}a_{32} + a_{62}M_{46}) ; \\ D_{23} &= -S_{33} = -(M_{44} + M_{43}a_{34} + a_{64}M_{46}) ; \\ D_{24} &= -S_{34} = -(M_{45} + M_{43}a_{35} + a_{65}M_{46}) ; \\ D_{31} &= -S_{21} = -[M_{21} + M_{23}a_{31} + a_{61}(M_{26} - \eta c/\omega)] ; \\ D_{32} &= -S_{22} = -[M_{22} + M_{23}a_{32} + a_{62}(M_{26} - \eta c/\omega)] ; \\ D_{33} &= -S_{23} = -[M_{24} + M_{23}a_{34} + a_{64}(M_{26} - \eta c/\omega)] ; \\ D_{34} &= -S_{24} = -[M_{25} + M_{23}a_{35} + a_{65}(M_{26} - \eta c/\omega)] ; \\ D_{41} &= S_{11} = M_{11} + M_{13}a_{31} + a_{61}M_{16}) ; \\ D_{42} &= S_{12} = M_{12} + M_{13}a_{32} + a_{62}M_{16}) ; \\ D_{43} &= S_{13} = M_{14} + M_{13}a_{34} + a_{64}M_{16}) ; \\ D_{44} &= S_{14} = M_{15} + M_{13}a_{35} + a_{65}M_{16}) . \end{aligned} \quad (3.34)$$

Quando  $\mathbf{D}$  é independente de  $z$ , sobre uma distância infinitesimal, haverão quatro soluções periódicas para a equação de Berreman. Os autovalores são obtidos resolvendo

a equação de quarta ordem que surge do determinante obtido a partir da substituição das soluções propostas na equação de Berreman. Os autovetores são determinados através da resolução da equação de Berreman para cada autovalor obtido [62].

Quando a matriz de Berreman,  $\mathbf{D}$ , independe de  $z$  sobre uma distância finita, na direção do eixo  $z$ , a equação de Berreman pode ser integrada e o estudo da propagação da luz neste meio pode ser feito através de uma matriz de propagação.

### 3.3 Equação de Berreman em meio não magnético com tensor dielétrico constante

Considere uma onda plana circularmente polarizada, com frequência angular  $\omega$ , que se propaga em um meio com propriedades dielétricas uniformes no plano  $xy$ . Tomando o plano de incidência como sendo  $xz$ , podemos escrever que:

$$\begin{pmatrix} E_x(\vec{r}, t) \\ E_y(\vec{r}, t) \\ H_x(\vec{r}, t) \\ H_y(\vec{r}, t) \end{pmatrix} = \psi(z) e^{-i\omega(t - \eta x/c)}, \quad (3.35)$$

onde  $\eta$  é proporcional à componente  $x$  do vetor de onda  $\vec{k}$ .

As equações constitutivas da matéria são definidas por  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$  e  $\vec{B} = \mu \vec{H}$ . Em um meio não magnético,  $\mu = \mathbf{I}$  (onde  $\mathbf{I}$  é a matriz unitária), enquanto o tensor dielétrico é



definido por:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -\eta \frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} & -\eta \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & 0 & 1 - \frac{\eta^2}{\varepsilon_{33}} \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ \varepsilon_{23} \frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} - \varepsilon_{21} & \eta^2 - \varepsilon_{22} + \varepsilon_{23} \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & 0 & -\eta \frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{33}} \\ \varepsilon_{11} - \varepsilon_{13} \frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} & \varepsilon_{12} - \varepsilon_{13} \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & 0 & -\eta \frac{\varepsilon_{13}}{\varepsilon_{33}} \end{pmatrix}. \quad (3.36)$$

Para meios birrefringentes uniaxiais e biaxiais, meios absorvedores ou meios opticamente ativos, as expressões dos autovalores e autovetores são conhecidas [65; 66]. Recentemente, um outro método de matrizes  $4 \times 4$  foi proposto para o estudo da propagação da luz em meios biaxiais [67], porém ambos os métodos são equivalentes e se baseiam nas soluções exatas das equações de Maxwell.

### 3.4 Reflectância e Transmitância

O método de Berreman para encontrar a reflectância e transmitância é semelhante ao método de Jones matricial  $2 \times 2$  para o regime de incidência normal. Contudo, as condições de contorno são definidas em termos das componentes do campo elétrico e magnético, não envolvendo o cálculo de derivadas espaciais. Para um filme colestérico de espessura  $a$ , a helicidade do vetor diretor implica em uma dependência em  $z$  da matriz de Berreman, invalidando assim a solução exata da equação (3.39) para a fase colestérica. Entretanto, uma solução aproximada pode ser obtida ao estratificar o filme em um grande número  $M$  de fatias, com espessura  $\Delta = a/M$ . Neste caso, o diretor sofre uma rotação infinitesimal ao longo de cada fatia, de modo que a matriz de Berreman  $D$  pode ser considerada constante em cada fatia, se a fatia for suficientemente fina. Para uma determinada fatia, a solução da equação de Berreman pode ser expressa como a superposição de quatro ondas planas:

$$\psi(z) = \sum_{j=1}^4 C_j \psi^{(j)} e^{ik\lambda_j z} , \quad (3.37)$$

onde  $\psi^{(j)}$  são os autovetores e  $\lambda_j$  os autovalores da matriz de Berreman  $D$ . Como resultado, as componentes do campo para um plano  $z = z_1$  são:

$$\begin{aligned} E_x &= C_1 \psi_1^{(1)} e^{ik\lambda_1 z_1} + C_2 \psi_1^{(2)} e^{ik\lambda_2 z_1} + C_3 \psi_1^{(3)} e^{ik\lambda_3 z_1} + C_4 \psi_1^{(4)} e^{ik\lambda_4 z_1} ; \\ E_y &= C_1 \psi_2^{(1)} e^{ik\lambda_1 z_1} + C_2 \psi_2^{(2)} e^{ik\lambda_2 z_1} + C_3 \psi_2^{(3)} e^{ik\lambda_3 z_1} + C_4 \psi_2^{(4)} e^{ik\lambda_4 z_1} ; \\ H_x &= C_1 \psi_3^{(1)} e^{ik\lambda_1 z_1} + C_2 \psi_3^{(2)} e^{ik\lambda_2 z_1} + C_3 \psi_3^{(3)} e^{ik\lambda_3 z_1} + C_4 \psi_3^{(4)} e^{ik\lambda_4 z_1} ; \\ H_y &= C_1 \psi_4^{(1)} e^{ik\lambda_1 z_1} + C_2 \psi_4^{(2)} e^{ik\lambda_2 z_1} + C_3 \psi_4^{(3)} e^{ik\lambda_3 z_1} + C_4 \psi_4^{(4)} e^{ik\lambda_4 z_1} . \end{aligned}$$

As expressões acima podem ser escritas em uma forma matricial:

$$\psi(z_1) = \psi_1 \cdot \Gamma_1(z_1) \cdot C \quad . \quad (3.38)$$

As matrizes  $\psi_1$ ,  $\Gamma_1(z_1)$  e  $C$  são definidas por:

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} \psi_1^{(1)} & \psi_1^{(2)} & \psi_1^{(3)} & \psi_1^{(4)} \\ \psi_2^{(1)} & \psi_2^{(2)} & \psi_2^{(3)} & \psi_2^{(4)} \\ \psi_3^{(1)} & \psi_3^{(2)} & \psi_3^{(3)} & \psi_3^{(4)} \\ \psi_4^{(1)} & \psi_4^{(2)} & \psi_4^{(3)} & \psi_4^{(4)} \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

$$\Gamma_1(z_1) = \begin{pmatrix} e^{ik\lambda_1 z_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{ik\lambda_2 z_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{ik\lambda_3 z_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{ik\lambda_4 z_1} \end{pmatrix} ; C = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} .$$

A posição da fatia subsequente é definida por  $z = z_1 + \Delta$ , onde  $\Delta = a/M$ . Então:

$$\psi(z_1 + \Delta) = \psi_1 \cdot \Gamma_1(\Delta) \cdot \Gamma_1(z_1) \cdot C \quad . \quad (3.40)$$

onde  $\Gamma_1(\Delta + z_1) = \Gamma_1(\Delta) \cdot \Gamma_1(z_1)$ .

Como  $\Gamma$  é uma matriz inversível, podemos escrever a relação entre os campos elétrico e magnético nas interfaces das fatias como:

$$\psi(z_1 + \Delta) = \psi_1 \cdot \Gamma_1(\Delta) \cdot \psi_1^{-1} \cdot \psi(z_1) \quad , \quad (3.41)$$

onde  $T_1 = \psi_1 \cdot \Gamma_1(\Delta) \cdot \psi_1^{-1}$  é a matriz de transferência associada a primeira fatia do filme colestérico. Podemos então relacionar os campos nas interfaces de entrada e saída do filme colestérico a partir do produto das matrizes  $T_i$  de cada fatia virtual:

$$\psi(z_1 + a) = T_1 \cdot T_2 \cdot \dots \cdot T_M \cdot \psi(z_1) \quad (3.42)$$

$$T_i = \psi_i \Gamma_i \psi_i^{-1} \quad . \quad (3.43)$$

Aqui,  $\psi_i$  é a matriz coluna formada pelos autovetores de  $D$  e  $\Gamma_i$  é a matriz diagonal com elementos  $\Gamma_{jj} = e^{ik\lambda_j \Delta z}$  onde  $(\Delta z = \frac{a}{M})$ .

Considere agora uma onda plana, com frequência angular  $\omega$ , cuja direção de propagação faz um ângulo  $\theta_1$  com a direção normal ao plano de incidência, definido pela interface colestérico/meio externo ( $z = 0$ ). As componentes do campo elétrico e magnético paralelas ao plano de incidência são definidas por  $\psi(0)$ , que representa a soma das contribuições das ondas incidente e refletida:

$$\psi(0) = \psi_i + \psi_r \quad . \quad (3.44)$$

Se o filme colestérico possui uma espessura  $s$ , os campos eletromagnéticos em  $z = s$

são definidos por

$$\psi(s) = \psi_t \quad . \quad (3.45)$$

É conveniente definir que o meio externo possui um índice de refração  $n_1$  independente da frequência da onda eletromagnética incidente. Desta forma, a propagação através do meio pode ser completamente descrita por meio das componentes  $x$  e  $y$  dos campos elétricos incidente, refletido e transmitido uma vez que as componentes do campo magnético podem ser definidas em termos das componentes do campo elétrico em um meio isotrópico. Assim, podemos descrever as ondas incidente, refletida e transmitida como:

$$\psi_i = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ r_y E_y \\ r_x E_x \end{pmatrix}, \psi_r = \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ -r_y R_y \\ -r_x R_x \end{pmatrix}, \psi_t = \begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ r'_y T_y \\ r'_x T_x \end{pmatrix}, \quad (3.46)$$

onde  $r_x = \frac{n_1}{\cos \theta_1}$  e  $r_y = n_1 \cos \theta_1$ .  $r'_x$  e  $r'_y$  são definidos de maneira semelhante em termos do meio de saída  $n'_1$  e  $\theta'_1$  (ver figura 3.2) a  $r_x$  e  $r_y$ .  $R_x$ ,  $R_y$  e  $T_x$ ,  $T_y$  representam as componentes refletidas e transmitidas da onda incidente.

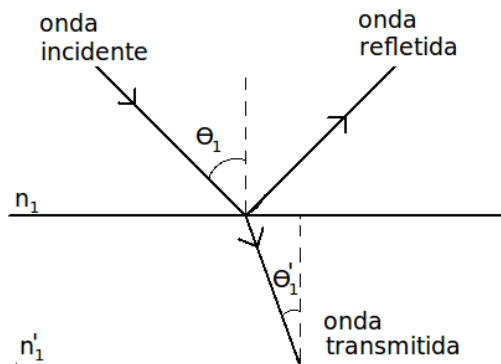


Figura 3.2: Propagação da luz em meios com diferentes índices de refração

Sabendo que  $F_{ij}$  representa os elementos do matriz transferência inversa, podemos escrever a equação (3.49) como:

$$\psi(0) = \mathbf{F}\psi(s) , \quad (3.47)$$

onde  $\mathbf{F} = T_1 T_2 \cdots T_N = \prod_{i=1}^N T_i$ .

Devido as equações (3.51,3.53 e 3.54), temos a seguinte relação matricial

$$\begin{pmatrix} E_x + R_x \\ E_y + R_y \\ r_y(E_y - R_y) \\ r_x(E_x - R_x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & F_{14} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ r'_y T_y \\ r'_x T_x \end{pmatrix} . \quad (3.48)$$

A equação matricial acima pode ser reescrita em termos de quatro equações lineares [62]:

$$\begin{aligned} E_x + R_x &= (F_{11} + F_{12}r'_x)T_x + (F_{13} + F_{14}r'_y)T_y \\ E_y + R_y &= (F_{31} + F_{32}r'_x)T_x + (F_{33} + F_{34}r'_y)T_y \\ (E_y - R_y)r_y &= (F_{41} + F_{42}r'_x)T_x + (F_{43} + F_{44}r'_y)T_y \\ (E_x - R_x)r_x &= (F_{21} + F_{22}r'_x)T_x + (F_{23} + F_{24}r'_y)T_y . \end{aligned} \quad (3.49)$$

Com as componentes  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $R_x$  e  $R_y$  podemos enfim encontrar os coeficientes de transmissão e reflexão  $T$  e  $R$  como sendo:

$$T = \left( \frac{T_x^2 + T_y^2}{2} \right)^{1/2} \quad (3.50)$$

$$R = \left( \frac{R_x^2 + R_y^2}{2} \right)^{1/2} \quad (3.51)$$

Por meio destes coeficientes de transmissão e reflexão encontrados, é possível estudar a transmitância e reflectância da luz em um meio material. A transmitância representa a fração da onda eletromagnética incidente com um comprimento de onda específico, que atravessa uma amostra de matéria, enquanto que a reflectância representa a proporção entre o fluxo de radiação eletromagnética incidente numa superfície e o fluxo que é refletido.

Quando a espessura do filme vai a zero,  $\mathbf{F}$  se reduz a matriz identidade e as equações (3.52) se reduzem as equações de amplitude de transmissão e reflexão de Fresnel para interfaces com índices de refração diferentes.

Como dito anteriormente, existem outros métodos para estudar a propagação da luz em um cristal líquido. Um dos métodos mais utilizados é o método de elementos finitos. Tanto o formalismo de Berreman quanto o método de elementos finitos apresentam os mesmos resultados para os espectros de reflexão de filmes colestéricos com diferentes estruturas [57]. Porém, para investigar o perfil do campo elétrico ao longo da amostra é mais adequado utilizar o método de elementos finitos, uma vez que este apresenta maior robustez computacional. De fato, o método da matriz de transferência torna-se inviável quando a espessura do filme é muito grande ou o número de fatias virtuais tende a infinito, uma vez que os elementos da matriz de interferência divergem nestas situações. Contudo, o uso do formalismo de Berreman diminui consideravelmente o tempo de computação, demonstrando uma ampla vantagem para o estudo de propagação da luz em cristais líquidos.

## Capítulo 4

# Resultados

### 4.1 Deformação Gaussiana no Pitch

Neste capítulo, serão analisadas as propriedades de transmissão de filmes de cristal líquido colestérico contendo uma deformação local no pitch característico. Esta deformação é caracterizada por um perfil espacial no pitch ao longo da amostra, cuja forma funcional é Gaussiana. Por meio do formalismo de Berreman, serão obtidos os coeficientes de transmissão e reflexão (equações 3.50 e 3.51) no filme colestérico onde será analisado o surgimento de múltiplos modos ressonantes na região de transmissão proibida do sistema colestérico para diferentes parâmetros do defeito.

Considerando que o eixo helicoidal é paralelo à direção  $z$ , uma estrutura colestérica exibindo um perfil Gaussiano no pitch é representada por:

$$P(z) = P_{max} \left\{ 1 - \left( \frac{P_{max} - P_{min}}{P_{max}} \right) \exp \left[ - \left( \frac{z - \bar{z}}{\sigma} \right)^2 \right] \right\} , \quad (4.1)$$

onde  $P_{max}$  e  $P_{min}$  representam respectivamente os valores máximo e mínimo do comprimento do pitch ao longo da amostra. O parâmetro  $\bar{z}$  corresponde a posição do centro

da deformação gaussiana e  $\sigma$  é o parâmetro que define a largura a meia altura da deformação. A expressão para o perfil Gaussiano do pitch descreve uma diminuição contínua do pitch a medida se aproxima da posição central da deformação. Desta forma, a rotação do diretor ocorre de forma não-uniforme na região do defeito.

Com o objetivo de facilitar a comparação com trabalhos teóricos e experimentais neste tema, neste trabalho foram utilizados parâmetros típicos observados em compostos colestéricos. Em particular, os valores para os índices de refração ordinário e extraordinário do sistema foram fixados em  $n_o = 1,5$  e  $n_e = 1,7$ , muito próximos aos encontrados em cristais líquidos colestéricos poliméricos [68]. A faixa de variação do pitch é definida por  $P_{max}$  e  $P_{min}$ , cujos valores foram definidos como:  $P_{max} = 360nm$ ,  $P_{min} = 300nm$ . Em todos os cálculos, a espessura  $l$  do filme colestérico foi fixada em  $l = 16P_{max}$ .

A figura 4.1 mostra o espectro de transmissão para filmes colestéricos com o pitch apresentando diferente perfis espaciais, sob o regime de incidência normal. Neste caso, a luz incidente exibe um polarização circular no mesmo sentido da rotação do diretor. Para um filme com o pitch constante (sem defeito), a banda de reflexão deste sistema esta centrada na região do espectro eletromagnético correspondente ao amarelo, como mostra a figura 4.1a. De fato, para os parâmetros utilizados temos  $\lambda_P = \bar{n}P = 575nm$ .

No caso em que o filme apresenta um pitch com perfil gaussiano, é possível observar o surgimento de modos ressonantes dentro da banda de transmissão proibida, conforme mostra a figura 4.1b. Neste caso, foram utilizados os seguintes parâmetros para a deformação Gaussiana:  $P_{max} = 360nm$ ,  $P_{min} = 300nm$ ,  $\sigma = P_{max}$  e  $\bar{z} = l/2$ . A presença de um deformação Gaussiana no pitch corresponde a uma rotação não uniforme do diretor em torno de  $z = \bar{z}$ , resultando no aparecimento dos modos ressonantes. Estes modos ressonantes surgem dentro da banda proibida como consequência da mudança do caminho óptico provocada por variações na periodicidade no pitch do colestérico. Além disso



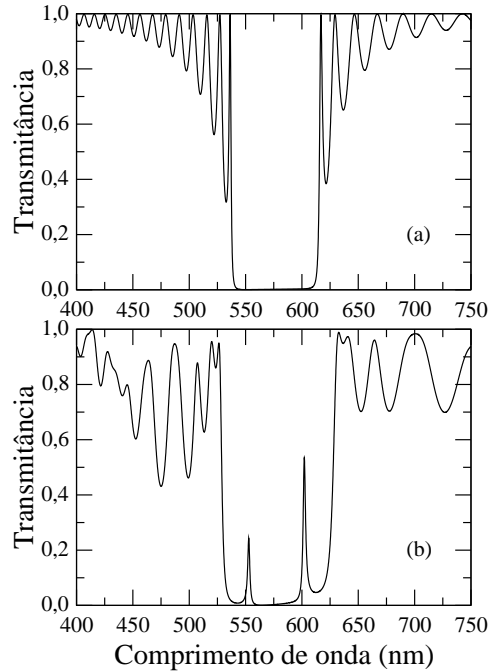


Figura 4.1: Espectro de transmissão de filmes colestéricos com diferentes perfis para o pitch: (a) Pitch constante  $P = P_{max}$  e (b) Pitch com um perfil Gaussiano dado pela equação (4.1). Os parâmetros utilizados foram:  $P_{max} = 360nm$ ,  $P_{min} = 300nm$ ,  $\sigma = P_{max}$  e  $\bar{z} = l/2$ .

notamos que a banda principal de reflexão apresenta uma largura maior do que a banda de reflexão de um cristal líquido colestérico com pitch constante. Estes resultados são diferentes dos obtidos a partir variação espacial do pitch de forma linear [57], exponencial [69] ou em séries de potência [70]. Embora o alargamento da banda principal de reflexão tenha sido observado nestes sistemas, o aparecimento de modos ressonantes se deu pela existência de defeitos por camadas dielétricas ou por torção no diretor.

Com o objetivo de investigar os efeitos associados à extensão onde a rotação não-uniforme do diretor ocorre na amostra, é apresentado na figura 4.2 o gráfico de densidade para o espectro de transmissão de um filme colestérico como função da largura da deformação Gaussiana do pitch. Mais uma vez, o regime de incidência normal é considerado para um feixe com polarização circular no mesmo sentido da hélice colestérica.

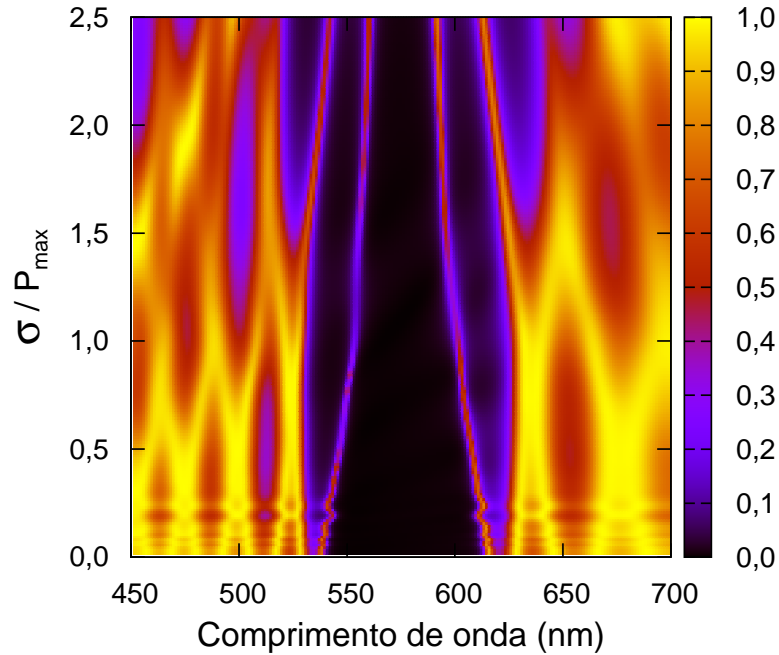


Figura 4.2: Gráfico de densidade para o espectro de transmissão de um filme colestérico como função da largura da deformação Gaussiana  $\sigma$ .

As regiões com maior intensidade representam os picos de transmissão para um dado comprimento de onda e uma dada largura da deformação Gaussiana  $\sigma$ , medida em unidades do parâmetro  $P_{max}$ . Os parâmetros utilizados são os mesmos usados na figura 4.1. Para  $\sigma \ll P_{max}$ , a rotação não-uniforme do vetor diretor ocorre em uma região muito estreita comparada à espessura do filme  $l$ . Isto resulta em um espectro de transmissão muito próximo ao observado em um filme colestérico com um pitch constante. À medida que a largura da deformação Gaussiana torna-se comparável ao pitch  $P_{max}$ , é possível observar que as bordas da banda de transmissão proibida se deslocam em direção ao pitch óptico  $\lambda_P$ . Além disso, uma redução significativa da transmitância de bandas secundárias pode ser observada. A combinação destes mecanismos resulta no surgimento de modos ressonantes dentro da banda proibida do filme colestérico. Quando a largura da deformação Gaussiana é aumentada, há uma elevação no número de modos

ressonantes que surgem na banda proibida devido a redução na transmitância das bandas secundárias e ao deslocamento das fronteiras destas bandas. Como consequência, o band gap deste sistema desaparecem no limite em que  $\sigma \gg P_{max}$ , devido à destruição da periodicidade dielétrica do sistema.

Além de investigar os efeitos associados à largura da deformação, é importante determinar como a posição do centro da deformação Gaussiana afeta as propriedades espectroscópicas de um filme colestérico. Na figura 4.3, são apresentados os espectros de transmissão de um filme colestérico para diferentes posições do centro da deformação  $\bar{z}$ . Aqui a largura da deformação foi fixada em  $\sigma = P_{max}$ , com  $l = 16P_{max}$ . Os outros parâmetros são os mesmos usados na figura 4.1. Mais uma vez, a luz incidente apresenta polarização circular no mesmo sentido da hélice colestérica.

Para uma deformação gaussiana centrada nas proximidades do plano de incidência ( $\bar{z}/l = 0.12$ ), observa-se que a transmitância do filme possui um padrão similar ao observado em um filme colestérico com pitch constante 4.3a. Neste caso, a região com pitch variável comporta-se como um meio de entrada seguido por uma camada colestérica com pitch constante. À medida que a deformação é deslocada em direção ao centro do filme ( $\bar{z}/l = 0.24$ ), o espectro de transmitância exibe uma banda de reflexão mais ampla e picos com pequenas amplitudes de transmitância nos comprimentos de onda da ressonância, como mostra a figura 4.3b. Estes picos apresentam uma baixa transmitância devido às paredes da banda proibida não estarem bem definidas nesta configuração, o que é necessário para o aparecimento dos modos ressonantes. Com  $\bar{z} \rightarrow 0,5$  as paredes do banda proibida se tornam melhor delimitadas e os modos de ressonância são facilmente identificados, como pode ser visto na figura 4.3c. Quando o centro da deformação se afasta do centro do filme ( $\bar{z} \rightarrow 1$ ), o espectro de transmissão apresenta o comportamento inverso, com uma redução contínua dos picos de transmitância no comprimento de onda dos modos ressonantes e a região com pitch variável se comporta como meio de saída.

Na figura 4.4, as propriedades de transmissão para filmes colestéricos apresentando

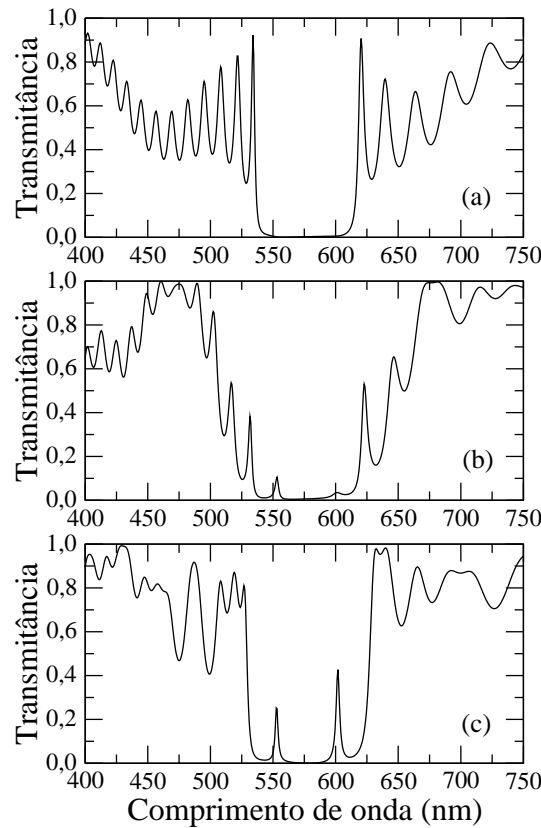


Figura 4.3: Transmittância de um filme colestérico contendo uma deformação Gaussiana no pitch, centrada em diferentes posições: (a)  $\bar{z}/l = 0,12$ , (b)  $\bar{z}/l = 0,24$  e (c)  $\bar{z}/l = 0,48$

pitch com perfil gaussiano são analisadas o regime de incidência oblíqua. Aqui, feixes de luz circularmente polarizada em ambos os sentidos foram considerados. Os mesmos parâmetros para a figura 4.1 foram utilizados, com  $\sigma = P_{max}$  e  $\bar{z}/l = 0,5$ . Para ambos os sentidos da polarização circular da luz incidente, é possível notar que o espectro de transmissão do sistema se desloca para a região de menores comprimentos de onda (região do azul) quando o ângulo de incidência da luz é aumentado.

Para a luz polarizada com o mesmo sentido da hélice do colestérico, observa-se uma supressão dos modos ressonantes dentro da banda proibida à medida que aumentamos o ângulo de incidência da luz. Para polarização circular no sentido oposto ao da hélice colestérica, os vales no espectro de transmissão tornam-se mais acentuados quando o

ângulo de incidência da luz aumenta.

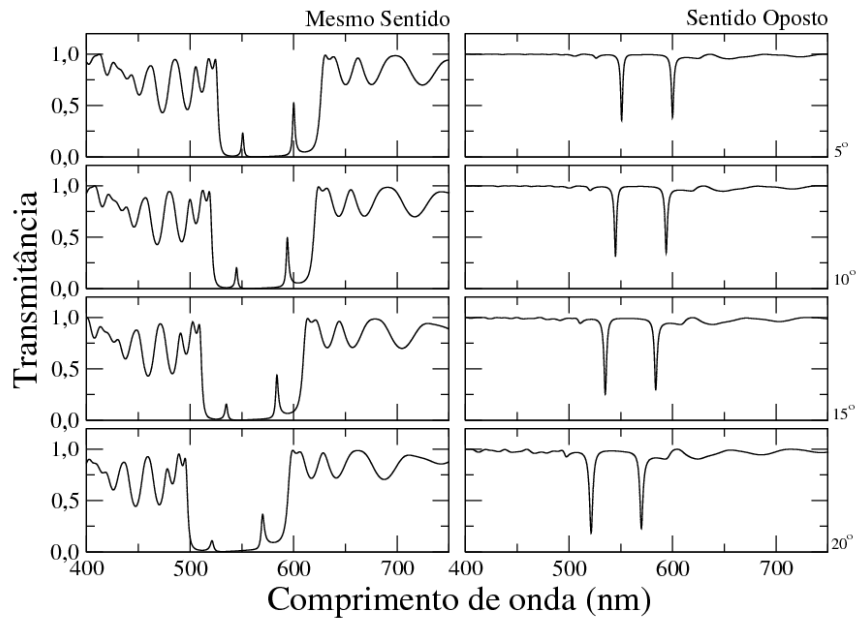


Figura 4.4: Transmitância de um filme colestérico contendo uma deformação Gaussiana no pitch para diferentes ângulos de incidência. Ambos os sentidos de polarização circular da luz incidente foram considerados.

## 4.2 Múltiplas Deformações Gaussianas

Estruturas colestéricas contendo múltiplos defeitos têm sido amplamente investigadas devido a possibilidade de aplicação em mostradores digitais que não usam luz de fundo para a formação da imagem [43; 71]. A fim de estudar os efeitos associados a  $N$  deformações Gaussianas no pitch, consideramos uma estrutura colestérica com um perfil dado

por:

$$P(z) = P_{max} \left\{ 1 - \left( \frac{P_{max} - P_{min}}{P_{max}} \right) \sum_{m=1}^N \exp \left[ - \left( \frac{z - \bar{z}_m}{\sigma_m} \right)^2 \right] \right\} \quad (4.2)$$

onde os parâmetros  $\bar{z}_m$  e  $\sigma_m$  correspondem a posição central e a largura da  $m$ -ésima deformação Gaussiana, respectivamente.

Na figura 4.5, é apresentada a transmitância para um filme colestérico contendo múltiplas deformações Gaussianas na hélice do colestérico. O número de deformações foi fixado em  $N = 3$ , com  $\sigma_m = \sigma$  e  $\bar{z}_m/l = m/4$ . Os parâmetros usados são os mesmos da figura 4.1. Foi considerado o regime de incidência normal e polarização circular no mesmo sentido da hélice colestérica.

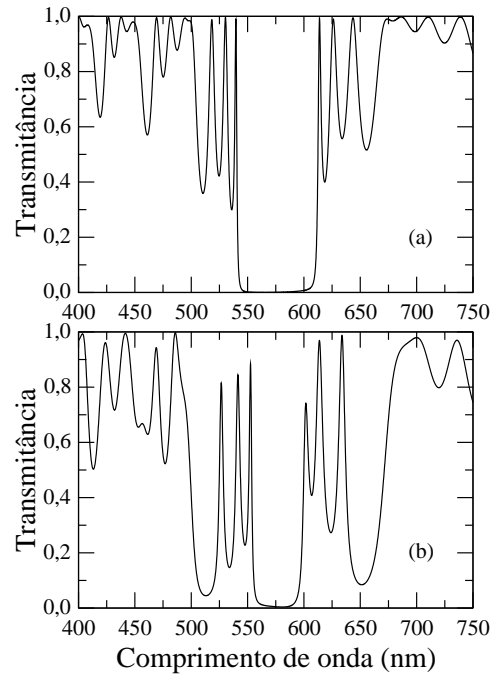


Figura 4.5: Transmitância de um filme colestérico contendo múltiplas deformações Gaussianas no pitch ( $N = 3$ ). As larguras das deformações foram definidas por: (a)  $\sigma_m = 0,1P_{max}$  e (b)  $\sigma_m = 0,5P_{max}$

Para  $\sigma = 0,1P_{max}$ , percebemos que o espectro de transmissão exibe apenas uma banda proibida, semelhante àquela observada em um filme colestérico com pitch constante, como mostrado na figura 4.1a. Quando a largura da deformação Gaussiana aumenta, um comportamento distinto daquele observado para a presença de apenas um defeito é observado. Para  $\sigma = 0,5P_{max}$ , vemos que o filme colestérico apresenta um espectro de transmissão com múltiplas bandas de reflexão. Tanto o número, quanto a localização das novas bandas proibidas estão associados aos parâmetros utilizados para caracterizar as deformações Gaussianas no pitch. As bandas de reflexão podem ser devidamente ajustadas para a região do vermelho, verde, azul (RGB) do espectro variando o pitch óptico do filme  $\lambda_P$ , para uma largura  $\sigma$  fixa.

A mudança de um padrão com uma única banda de transmissão proibida para um padrão com múltiplas bandas pode ser esclarecida pela definição de um parâmetro  $\sigma_t$ :

$$\sigma_t = \sum_{m=1}^N \sigma_m \quad . \quad (4.3)$$

Este parâmetro representa a extensão total em que uma rotação não-uniforme do eixo óptico ocorre. A figura 4.6 mostra o gráfico de densidade para o espectro de transmissão como função do parâmetro  $\sigma_t$ , para um filme colestérico contendo múltiplas deformações. O filme colestérico um pitch com um perfil dado pela equação (4.2), com  $N = 3$  e  $\bar{z}/l = m/4$ . Aqui, foi considerada uma luz circularmente polarizada com o mesmo sentido ao da hélice colestérica. Para  $\sigma_t < P_{max}$ , a extensão total das distorções na periodicidade dielétrica corresponde a uma pequena fração do sistema, levando o espectro de transmissão a ter uma única banda proibida. Quando temos  $\sigma_t > P_{max}$ , a extensão das distorções na periodicidade dielétrica torna-se significativa, resultando no aparecimento de novas bandas proibidas no espectro de transmissão do sistema.

A fim de investigar o efeito da posição relativa dos múltiplos defeitos, na figura 4.7 é apresentado o espectro de transmissão de filme colestérico apresentando um pitch

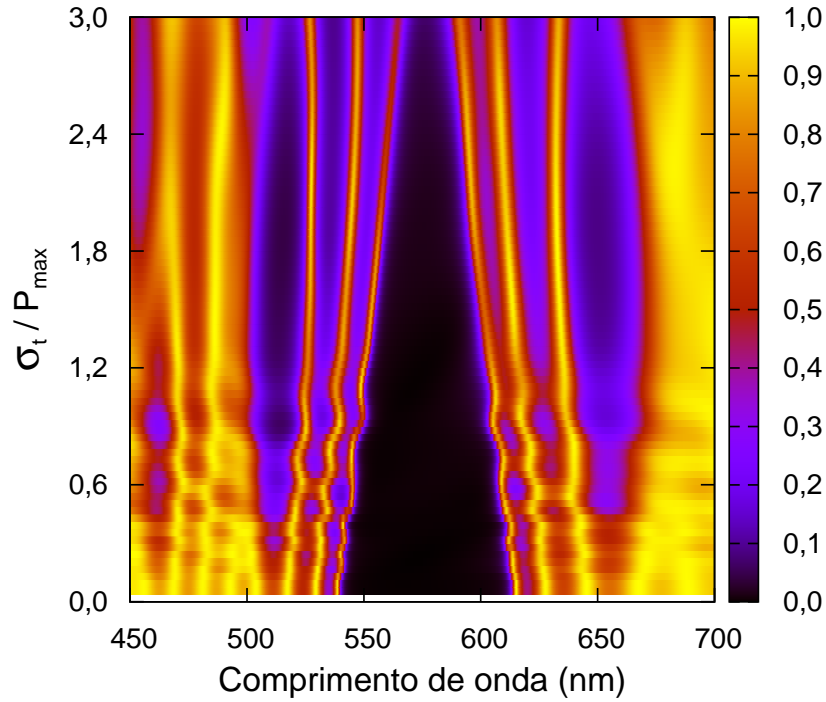


Figura 4.6: Gráfico de densidade para o espectro de transmitância de um filme colestérico como função da largura  $\sigma_t$  das múltiplas deformações Gaussianas ( $N = 3$ ).

dados pela equação (4.2), com  $N = 2$ . Aqui os parâmetros usados são os mesmos da figura 4.1, com  $\sigma_m = 0,5P_{max}$ . Foi considerado o regime de incidência normal, para luz circularmente polarizada no mesmo sentido da hélice colestérica. Como é possível notar, o espectro de transmissão mostra que o surgimento de modos ressonantes depende da posição relativa entre o centro das deformações Gaussianas.

Quando as deformações estão centradas nas extremidades do filme ( $\bar{z}_1/l = 0,18$  e  $\bar{z}_2/l = 0,81$ ), é visto que o padrão do espectro de transmissão é semelhante àquele de um filme colestérico com pitch constante 4.7a. Nesta configuração, a região de pitch variável se comporta como um meio de entrada seguido por uma camada colestérica com pitch constante. À medida que a distância entre os centros das deformações gaussianas diminui ( $\bar{z}_1/l = 0,31$  e  $\bar{z}_2/l = 0,68$ ), um padrão com múltiplas bandas de reflexão pode ser observado, como mostra a 4.7b. Quando a posição do centro das deformações se



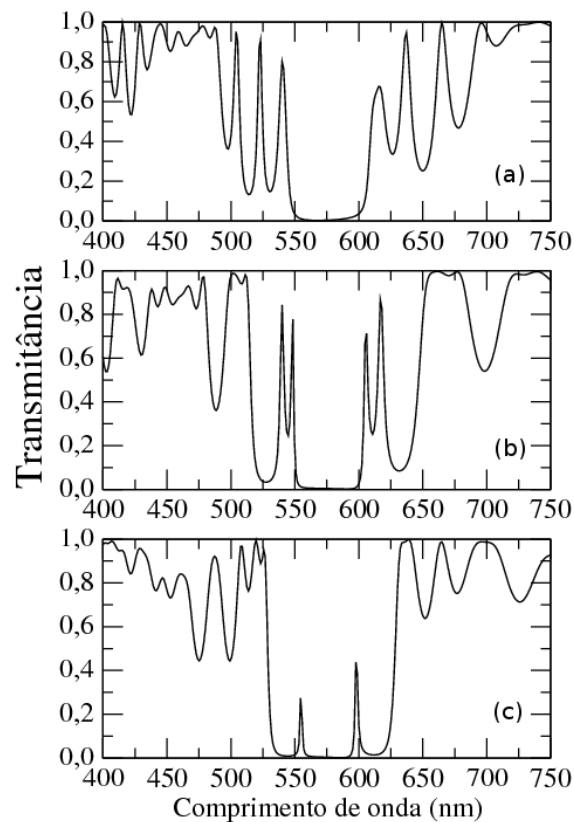


Figura 4.7: Transmittância de um filme colestérico contendo duas deformações gaussianas centradas em: (a)  $\bar{z}_1/l = 0,18$  e  $\bar{z}_2/l = 0,81$ ; (b)  $\bar{z}_1/l = 0,31$  e  $\bar{z}_2/l = 0,68$ ; e (c)  $\bar{z}_1/l = 0,43$  e  $\bar{z}_2/l = 0,56$

aproxima do meio do filme ( $\bar{z}_1/l = 0,43$  e  $\bar{z}_2/l = 0,56$ ), os defeitos começam a se superpor e o padrão observado no espectro de transmissão do filme colestérico se assemelha ao de um espectro de transmissão de um filme colestérico contendo apenas uma deformação Gaussiana no pitch 4.7c.

### 4.3 Diagrama de Cromaticidade

Em 1931, a comissão internacional de iluminação criou o diagrama cromático CIE 1931, que trata da representação cromática da sensibilidade olho humano a um espectro

eletromagnético [72; 73]. O olho humano possui células específicas, chamadas de células cone, que são sensíveis ao espectro para o pequeno, médio e grande comprimentos de onda. Por isso, podemos descrever cores através de três parâmetros.

Para representar uma determinada cor, precisamos de três cores primárias em um modelo cromático, que chamamos de valores de tristímulos. Estes valores no espaço de cores CIE 1931 são representados por X, Y e Z, correspondendo as cores vermelha (R), verde (G) e azul (B). Usamos o CIE XYZ porque este é baseado na medida direta da percepção visual humana e serve como base para definir outros espaços de cores.

O CIE delimitou um observador padrão como sendo a resposta cromática média do olho humano sob um ângulo de visão de dois graus por se acreditar que as células cones sensíveis às cores residem dentro de um arco de dois graus da fóvea (região central da retina do olho humano onde se forma a imagem que será transmitida ao cérebro). Este observador padrão pode ser caracterizado por três funções de associação cromática conforme mostra a figura 4.8 que descrevem a resposta cromática de um observador.

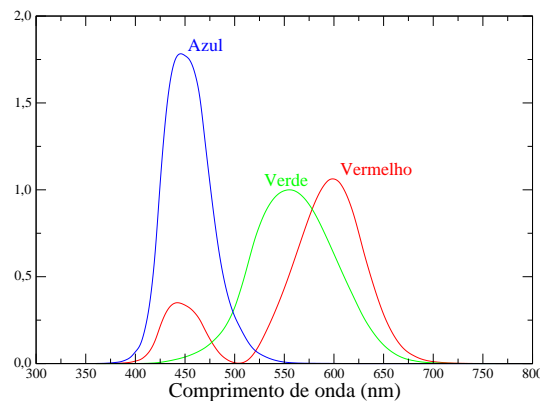


Figura 4.8: Funções de associação cromática que caracterizam um observador padrão de cores CIE 1931.

O CIE definiu três funções de associação cromática,  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$ , que são curvas de sensibilidade espectral de três detectores lineares de luz que levam os valores

tristímulos para uma determinada cor com distribuição espectral  $I(\lambda)$ :

$$\begin{aligned} X &= \int_0^{\infty} I(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \\ Y &= \int_0^{\infty} I(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \\ Z &= \int_0^{\infty} I(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \end{aligned}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz monocromática equivalente (medida em nanômetros).

A representação completa de todas as cores do visível é uma figura tridimensional, devido ao fato do olho humano apresentar três tipos de sensores cromáticos para as diferentes faixas de comprimento de onda. Todavia, o conceito de cores pode ser dividido em duas partes: brilho e cromaticidade. Por exemplo, a cor cinza possui a mesma cromaticidade da cor branca, porém o brilho é diferente.

No espaço de cores CIE XYZ, o parâmetro  $Y$  representa a medida de brilho ou luminescência de uma cor. A cromaticidade é especificada por dois parâmetros derivados de  $x$  e  $y$ .

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \\ z &= \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - (x + y) \end{aligned}$$

O espaço de cores derivado, e definido por  $x, y, z$ , é conhecido por espaço de cores CIE xyY e é utilizado para especificar as cores na prática, sendo por isso utilizado nessa dissertação.

A figura 4.9 representa todas as cromaticidades observadas em média por uma pessoa.

Esta região é chamada de gamut da visão humana e possui um formato de língua, onde a curva que delinea essa região é chamada de locus espectral e a linha reta na fronteira inferior é chamada de line of purples.

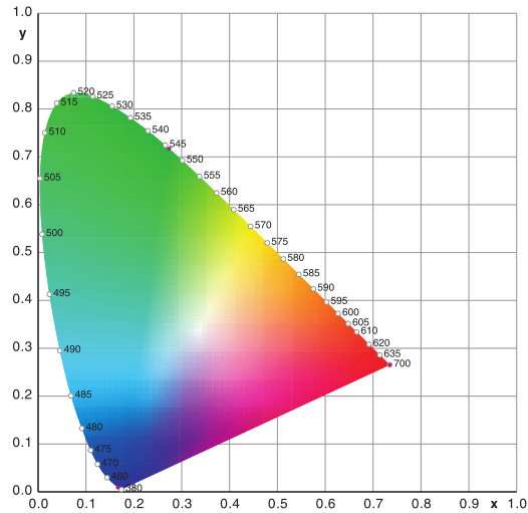


Figura 4.9: Diagrama cromático baseado no valor dos tristímulos obtidos a partir funções de associação cromática do sistema CIE 1931.

Nesta seção, será investigado o diagrama de cromaticidade para um filme colestérico contendo múltiplas deformações, de acordo com a equação (4.2). Em particular, nesta investigação será restrita ao regime de incidência normal.

A figura 4.10 mostra que o diagrama de cromaticidade CIE 1931 para um filme colestérico com um perfil para o pitch dado pela equação (4.2). Os parâmetros utilizados são os mesmos da figura 4.6, com  $\lambda_p = 532nm$ ,  $\sigma_m = \sigma$  e  $\bar{z} = ml/4$  e  $N = 3$ . Variando o parâmetro  $\sigma_m$  no intervalo  $0,1P_{max} < \sigma < 2,0P_{max}$ , é possível notar uma mudança significativa na cromaticidade do filme. À medida que  $\sigma_m$  aumenta, a cromaticidade se desloca para a região do branco ( $x = y = 0,33$ ). De fato, quando  $\sigma_m \approx 0,33P_{max}$  ( $\sigma_t \approx 1,0P_{max}$ ), o espectro de reflexão exhibe um padrão com múltiplas bandas, situadas nas regiões do espectro visível associadas ao vermelho, verde e azul.

O estudo das propriedades de transmissão de um filme colestérico com um perfil

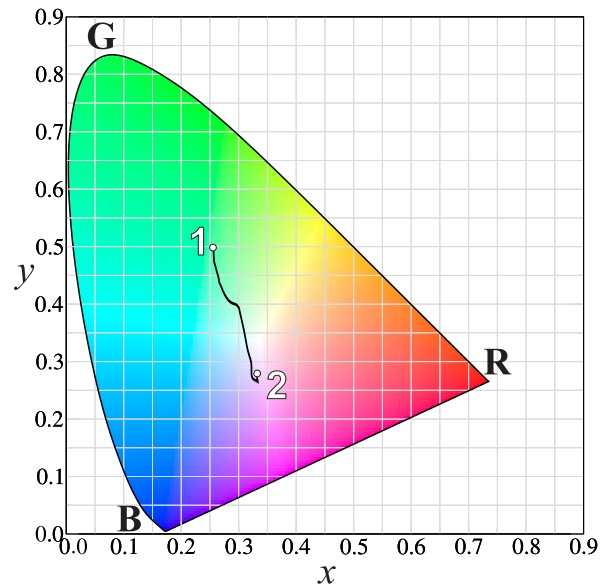


Figura 4.10: Diagrama cromático para um filme colestérico contendo múltiplas deformações Gaussianas ( $N = 3$ ), com a largura da deformação variando entre (1)  $\sigma_m = 0,1P_{max}$  e (2)  $\sigma_m = 2,0P_{max}$ . Os parâmetros utilizados foram os mesmos usados na figura 4.6, com  $\lambda_p = 532nm$ .

Gaussiano no pitch, para uma luz com incidência normal, circularmente polarizada no mesmo sentido da hélice do colestérico, demonstrou que o espectro de transmissão do sistema apresenta uma forte dependência com a largura e com a posição do centro da deformação. O deslocamento das paredes principais do band gap e a redução da transmitância das bordas secundárias são as causas do surgimento dos modos de ressonância dentro do band gap fotônico. Estes resultados estão de acordo com trabalhos experimentais que demonstram a ação laser em sistemas colestéricos devido a modificação da hélice induzida por um processo de litografia laser [74]. O perfil do espectro de transmitância apresentou um padrão de várias bandas proibidas para múltiplos defeitos inseridos no filme e demonstrou uma dependência com o parâmetro  $\sigma_t$  que representa a não uniformidade efetiva do diretor em todo o filme. O ajuste do pitch óptico do sistema  $\lambda_p$  permite uma reflexão vista no espectro na região do azul, verde e vermelho; característica fundamental no desenvolvimento de mostradores digitais coloridos por luz refletida. Os

---

resultados indicam que o sistema em estudo fornece parâmetros que podem ser explorados para a geração e ajuste de modos ressonantes e bandas de reflexão, que podem ser úteis na confecção de novos dispositivos ópticos.

## Capítulo 5

# Conclusão

Neste trabalho investigamos as propriedades ópticas de filmes de cristal líquido colestérico contendo uma deformação local no pitch caracterizada por uma variação Gaussiana do pitch ao longo da espessura da amostra. Utilizando o formalismo de Berreman, foi possível analisar o espectro de transmissão destes filmes sob incidência normal e oblíqua de uma onda eletromagnética plana e circularmente polarizada. Em particular, foi demonstrado que modos ressonantes podem ser gerados dentro da banda de transmissão proibida, dependendo dos parâmetros que caracterizam a deformação no pitch colestérico.

No estudo das propriedades espectroscópicas de um filme colestérico, duas configurações diferentes foram consideradas. Uma das configurações consistiu na presença de uma única distorção Gaussiana na estrutura colestérica que corresponde a uma rotação não uniforme do diretor nas regiões em torno do defeito. A outra configuração considerou a possibilidade de existência de múltiplas distorções Gaussianas no pitch colestérico.

Para a luz circularmente polarizada com mesmo sentido de polarização da hélice do colestérico, foi observado que um par de modos ressonantes emerge na banda de transmissão proibida de filmes colestéricos quando a largura a meia altura  $\sigma$  da deformação Gaussiana é comparável ao comprimento do pitch característico. O surgimento do par

de modos ressonantes dentro da zona fotônica proibida (band gap) ocorre devido a mudança no caminho óptico provocado pela modificação da periodicidade do pitch. Além disso, foi observado que a existência destes modos ressonantes apresentam uma forte dependência com a largura da deformação gaussiana. Para um  $\sigma \ll P_{max}$ , o espectro de transmitância do sistema é similar ao padrão típico de um filme colestérico com um pitch constante. À medida que a largura da deformação gaussiana é aumentada, a extensão da região onde ocorre a rotação não uniforme do diretor torna-se comparável ao comprimento do pitch e os modos ressonantes podem ser observados dentro da banda proibida. Quando  $\sigma \gg P_{max}$ , o padrão para o espectro de transmissão típico de um filme colestérico desaparece.

Nossos resultados demonstraram ainda que outro parâmetro importante na formação dos modos ressonantes é a posição do centro da deformação em relação ao meio do filme. Quando a deformação no pitch está centrada nas extremidades do filme, foi observado que a região da deformação comporta-se como um meio de entrada seguido por um colestérico com um pitch constante, resultando assim em um espectro de transmissão com padrão semelhante ao de um filme colestérico com um pitch constante. À medida que o centro da deformação Gaussiana se aproxima do meio do filme, a principal banda de reflexão se alarga e os modos ressonantes começam a aparecer.

No regime de incidência oblíqua, foi demonstrado que o espectro de transmissão do sistema se desloca para a região de menores comprimentos de onda (blue shift) quando o ângulo de incidência é aumentado. Este comportamento foi observado para ambos os sentidos de polarização da luz, de forma que as intensidades dos picos (polarização no mesmo da hélice colestérica) e vales (polarização no sentido oposto ao da hélice) dos modos ressonantes variam com o ângulo de incidência.

Na configuração em que um filme colestérico contém múltiplas deformações no pitch, foi observado que a transmitância do sistema apresenta uma forte dependência com o parâmetro  $\sigma$ . De fato, pequenas variações deste parâmetro afetaram de forma signi-



ficativa o espectro de transmissão, com surgimento de múltiplas bandas de transmissão proibidas, refletindo a existência de mais de uma deformação Gaussiana no pitch.

A influência da posição relativa entre os centros das deformações também foi estudada, onde foi possível mostrar que este é fator determinante na caracterização das múltiplas bandas de reflexão deste sistema. Com os defeitos centrados nas extremidades do filme, o espectro apresentado foi semelhante àquele de um filme colestérico com pitch constante. Quando o centro das deformações são deslocadas em direção a ponto central do filme colestérico, múltiplas zonas proibidas se formam. Contudo, quando os centros das deformações se aproximam ao ponto dos defeitos se sobrepõem, o espectro observado torna-se semelhante ao de um filme contendo apenas uma deformação gaussiana.

A configuração correspondente a um filme colestérico contendo múltiplos defeitos permitiu ainda investigar a cromaticidade destes sistemas. Nossos resultados mostraram que é possível controlar a posição do espectro das bandas de transmissão proibidas a partir da largura das deformações Gaussiana. Mais especificamente, foi observado que é possível gerar um espectro de reflexão na região do RGB (vermelho, verde e azul). Desta forma, a cromaticidade do filme colestérico se aproxima muito do região associada ao branco definida pela CIE 1931.

Em resumo os resultados obtidos demonstram que as propriedades espectrocópicas de filmes colestéricos apresentam uma forte dependência com os parâmetros que caracterizam a deformação Gaussiana no pitch, permitindo gerar modos ressonantes e bandas de reflexão na região do RGB.

Como perspectiva, através do método de elementos finitos pretendemos estudar a distribuição do campo elétrico no filme colestérico. Outra análise interessante que pode ser realizada é investigar a distribuição da densidade de estados e possíveis oscilações de Bloch nestes sistemas. Pretendemos ainda incluir termos relacionados a efeitos de absorção nas equações; pois em sistemas não ideais é inserido corantes que absorvem no comprimento de onda do defeito.

Os resultados obtidos demonstram boa concordância com recentes trabalhos experimentais [74] e podem contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias. De fato, o presente estudo pode ser aplicado diretamente na criação de lasers com baixo limiar de ativação ou em mostradores digitais que dispensam o uso de uma luz de fundo.

# Referências

- [1] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, and S. Xie. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers. *Applied Physics Letters*, 60(1):4–5, 1992.
- [2] P.N.Prasad and D.J.Williams. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley Interscience. New York, 1991.
- [3] R.W.Boyd G.P.Agrawal. *Contemporary Nonlinear Optics*. Academic Press, New York, 1992.
- [4] P.J. Collings. *Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*. Princeton University Press, new Jersey, 1st edition, 1947.
- [5] F. Reinitzer. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie*, 9(1), 1888.
- [6] O.Lehmann. Über fließende krystalle. *Zeitschrift für Chemie*, 462(4), 1889.
- [7] D. Vorländer. Einglub der molekularen gestalt den krystallinisch-flüssigen zustand. *Ber. Deutsch. Chem*, 1970(40), 1907.
- [8] G. Friedel. Les états mésomorphes de la matitre. *Annales de Physique*, 18:273–474, 1922.

- 
- [9] A.M.F. Neto and S.R.A. Salinas. *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties*. Oxford University Press, 2005.
- [10] P.G. de Gennes and J. Prost. *The physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 2nd edition, 1993.
- [11] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1977.
- [12] Iam-Choon Khoo. *Liquid Crystals*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2nd edition, 2007.
- [13] E.D. Goldberg. *Theory and Problem of Beginning Chemistry*. New York, 3rd edition, 1976.
- [14] Solomons and Fryhle. *Química Orgânica. Volume 1*. LTC, Rio de Janeiro, 8th edition, 2005.
- [15] S.C. Hartley and R.P. Lemieux. Ferroelectric liquid crystals induced by atropisomeric biphenyl dopants: the effect of chiral perturbations on achiral dopants. *Liquid Crystals*, 31(8):1101–1108, 2004.
- [16] S. Kumar. *Liquid Crystals. Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1st edition, 2001.
- [17] W. Maier and A. Saupe. A Simple Molecular-Statistical Theory for Nematic Liquid Crystal Phase, Part II. *Z. Naturforsch, Teil A*, 15:287, 1960.
- [18] F. Ely; M. Hamanaka H.M.Otsuka and A.P. Mammanna. Cristais líquidos colestéricos: a quiralidade revela as suas cores. *Química Nova*, 30(7):1776–1779, 2007.
- [19] *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*.

- 
- [20] R. Holyst. Landau-peierls instability, x-ray-diffraction patterns, and surface freezing in thin smectic films. *Physical Review A*, 44(6):3692–3709, 1991.
- [21] P. Pieranski and P. Oswald. *Smectic and Columnar liquid Crystals*. CRC Press, New York, 1st edition, 2006.
- [22] A. Saupe. On molecular structure and physical properties of thermotropic liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 7(1):59–74, 1969.
- [23] B.E.A. Salech and M.C. Teich. Fundamentals of photonics. *Wiley, NY*, 1991.
- [24] V.I. Kopp, Z.Q. Zhang, and A.Z. Genack. Lasing in chiral photonic structures. *Progress in Quantum Electronics*, 27(6):369–416, 2003.
- [25] S.T. Wu. A semiempirical model for liquid-crystal refractive index dispersions. *Journal of Applied Physics*, 69:2080, 1991.
- [26] A. Ferrarini, G.J. Moro, and P.L. Nordio. Simple molecular model for induced cholesteric phases. *Physical Review E*, 53(1):681–688, 1996.
- [27] P.G. de Gennes. Calcul de la distorsion d’une structure cholesterique par un champ magnetique. *Solid State Communications*, 6(3):163, 1968.
- [28] R.B. Meyer. Effects of electric and magnetic fields on the structure of cholesteric liquid crystals. *Applied Physics Letters*, 12(9):281–282, 1968.
- [29] R.B. Meyer. Distortion of a cholesteric structure by a magnetic field. *Applied Physics Letters*, 14(7):208, 1969.
- [30] S.S. Choi, S.M. Morris, W.T.S. Huck, and H.J. Coles. Electrically Tuneable Liquid Crystal Photonic Bandgaps. *Advanced Materials*, 21(38):3915–3918, 2009.
- [31] B. Kramer and A. MacKinnon. Localization: theory and experiment. *Reports on Progress in Physics*, 56:1469, 1993.

- 
- [32] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello, and T.V. Ramakrishnan. Scaling theory of localization: absence of quantum diffusion in two dimensions. *Physical Review Letters*, 42(10):673–676, 1979.
- [33] P.W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, 109:1492, 1958.
- [34] D. Belitz and T.R. Kirkpatrick. The Anderson-Mott transition. *Reviews of Modern Physics*, 66(2):261–380, 1994.
- [35] P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 57(2):287–337, 1985.
- [36] P.W. Mauriz, M.S. Vasconcelos, and E.L. Albuquerque. Optical transmission spectra in symmetrical Fibonacci photonic multilayers. *Physics Letters A*, 373(4):496–500, 2009.
- [37] V. I. Kopp and A. Z. Genack. Twist defect in chiral photonic structures. *Physical Review Letters*, 89(3):033901, 2002.
- [38] Y.C. Yang, C.S. Kee, J.E. Kim, H.Y. Park, J.C. Lee, and Y.J. Jeon. Photonic defect modes of cholesteric liquid crystals. *Physical Review E*, 60(6):6852–6854, 1999.
- [39] R. Ozaki, Y. Matsuhisa, H. Yoshida, K. Yoshino, and M. Ozaki. Optical properties and electric field enhancement in cholesteric liquid crystal containing different periodicities. *Journal of Applied Physics*, 100:023102, 2006.
- [40] E.M. Nascimento, F.M. Zanetti, M.L. Lyra, and I.N. de Oliveira. Tunable reflectance spectra of multilayered cholesteric photonic structures with anisotropic defect layers. *Physical Review E*, 81(3):31713, 2010.
- [41] T. Matsui, M. Ozaki, and K. Yoshino. Tunable photonic defect modes in a

- cholesteric liquid crystal induced by optical deformation of helix. *Physical Review E*, 69(6):061715, 2004.
- [42] A. H. Gevorgyan and M. Z. Harutyunyan. Chiral photonic crystals with an anisotropic defect layer. *Physical Review E*, 76(3):031701, 2007.
- [43] E.M. Nascimento, I.N. de Oliveira, and M.L. Lyra. Reflection chromaticity of multilayered structures incorporating cholesteric liquid crystals. *Journal of Applied Physics*, 104:103511, 2008.
- [44] H. Yoshida, C.H. Lee, Y. Miura, A. Fujii, and M. Ozaki. Optical tuning and switching of photonic defect modes in cholesteric liquid crystals. *Applied Physics Letters*, 90:071107, 2007.
- [45] S. Furumi, S. Yokoyama, A. Otomo, and S. Mashiko. Phototunable photonic bandgap in a chiral liquid crystal laser device. *Applied Physics Letters*, 84:2491, 2004.
- [46] N.Y. Ha, Y. Ohtsuka, S.M. Jeong, S. Nishimura, G. Suzaki, Y. Takanishi, K. Ishikawa, and H. Takezoe. Fabrication of a simultaneous red–green–blue reflector using single-pitched cholesteric liquid crystals. *Nature Materials*, 7(1):43–47, 2007.
- [47] M.H. Song, B. Park, S. Nishimura, T. Toyooka, I.J. Chung, Y. Takanishi, K. Ishikawa, and H. Takezoe. Electrotunable non-reciprocal laser emission from a liquid-crystal photonic device. *Advanced Functional Materials*, 16(14):1793–1798, 2006.
- [48] J. Schmidtke and W. Stille and H. Finkelmann. Defect mode emission of a dye doped cholesteric polymer network. *Physical Review Letters*, 90(8):083902, 2003.

- 
- [49] R.O.T.Matsui, M. Ozaki, and K. Yoshino. Twist-defect-mode lasing in photopolymerized cholesteric liquid crystal. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(5A):L472, 2003.
- [50] I.J. Hodgkinson, Q.H. Wu, K.E. Thorn, A. Lakhtakia, and M.W. McCall. Spacerless circular-polarization spectral-hole filters using chiral sculptured thin films: theory and experiment. *Optics Communications*, 184(1-4):57–66, 2000.
- [51] J. Schmidtke and W. Stille. Photonic defect modes in cholesteric liquid crystal films. *The European Physical Journal E*, 12(4):553–564, 2003.
- [52] H. Vithana Y.Q. Jiang Z.J. Lu and S.M. Faris. Optical properties of a single layer non-absorptive broadband clc polarizers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 301(1):237–248, 1997.
- [53] M. Belalia, M. Mitov, C. Bourgerette, A. Krallafa, M. Belhakem, and D. Bormann. Cholesteric liquid crystals with a helical pitch gradient: Spatial distribution of the concentration of chiral groups by raman mapping in relation with the optical response and the microstructure. *Physical Review E*, 74(5):051704, 2006.
- [54] H. Yoshida, C.H. Lee, A. Fujii, and M. Ozaki. Tunable single photonic defect-mode in cholesteric liquid crystals with laser-induced local modifications of helix. *Applied Physics Letters*, 89:231913, 2006.
- [55] H.G. Winful. Nonlinear reflection in cholesteric liquid crystals: mirrorless optical bistability. *Physical Review Letters*, 49(16):1179–1182, 1982.
- [56] A. Boudet, C. Binet, M. Mitov, C. Bourgerette, and E. Boucher. Microstructure of variable pitch cholesteric films and its relationship with the optical properties. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 2(3):247–253, 2000.



- 
- [57] J.Y. Chen and L.W. Chen. Twist defect in chiral photonic structures with spatially varying pitch. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38:1118–1126, 2005.
- [58] D.J. Broer, J. Lub, and GN Mol. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient. *Nature*, 378:467–469, 1995.
- [59] J.Y. Chen and L.W. Chen. Photonic defect modes of cholesteric liquid crystal with spatially varying pitch. *Physica B: Condensed Matter*, 357(3-4):282–289, 2005.
- [60] J. Schmidtke and W. Stille. Fluorescence of a dye-doped cholesteric liquid crystal film in the region of the stop band: theory and experiment. *The European Physical Journal B*, 31(2):179–194, 2003.
- [61] D.C. Zografopoulos, E.E. Kriezis, M.Mitov, and C. Binet. Theoretical and experimental optical studies of cholesteric liquid crystal films with thermally induced pitch gradients. *Physical Review E*, 73(6):061701, 2006.
- [62] D.W. Berreman. Optics in stratified and anisotropic media:  $4 \times 4$  - matrix formulation. *Journal of the Optical Society of America*, 62(4):502–510, 1972.
- [63] P. Drude. The Theory of Optics, translated by CR Mann and RA Millikan, 1922.
- [64] M. Born. Optik (Julius Springer, Berlin, 1933). *An advanced comprehensive book based on electromagnetic theory*.
- [65] C. Oldano. Electromagnetic-wave propagation in anisotropic stratified media. *Physical Review A*, 40(10):6014–6020, 1989.
- [66] S. Stallinga. Berreman  $4 \times 4$  matrix method for reflective liquid crystal displays. *Journal of Applied Physics*, 85(6):3023, 1998.
- [67] H. Yuan, T. Kosa, P. Palffy-Muhoray, and E. Weinan. Analytic  $4 \times 4$  Propagation Matrices for Homogeneous Media. In *SID INTERNATIONAL SYMPOSIUM*

- DIGEST OF TECHNICAL PAPERS*, volume 29, pages 818–821. SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY, 1998.
- [68] M.H. Song, N.Y. Ha, K. Amemiya, B. Park, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J.W. Wu, S. Nishimura, T. Toyooka, and H. Takezoe. Defect-mode lasing with lowered threshold in a three-layered hetero-cholesteric liquid-crystal structure. *Advanced Materials*, 18(2):193–197, 2006.
- [69] J.Y. Chen and L.W. Chen. Defect modes in a stacked structure of chiral photonic crystals. *Physical Review E*, 71(6):61708, 2005.
- [70] D.J. Broer, G.N. Mol, J.A.M.M. van Haaren, and J. Lub. Photo-induced diffusion in polymerizing chiral-nematic media. *Advanced Materials*, 11(7):573–578, 1999.
- [71] Y. Sah and K.A. Suresh. Anomalous transmission at oblique incidence in absorbing cholesteric liquid crystals. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(2):740–744, 1994.
- [72] CIE. Commission internationale de l’Eclairage proceedings. 1932.
- [73] T. Smith and J. Guild. The CIE colorimetric standards and their use. *Transactions of the Optical Society*, 33:73, 1931.
- [74] H. Yoshida, C.H. Lee, Y. Matsuhisa, A. Fujii, and M. Ozaki. Bottom-up fabrication of photonic defect structures in cholesteric liquid crystals based on laser-assisted modification of the helix. *Advanced Materials*, 19(9):1187–1190, 2007.