



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DAS MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE
ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO.**

GUSTAVO GONÇALVES DALKIRANIS PEREIRA
Julho de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

GUSTAVO GONÇALVES DALKIRANIS PEREIRA

*Estudo das mesofases líquido-cristalinas através da técnica de
elipsometria de emissão.*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Uberlândia

2013

Gustavo Gonçalves Dalkiranis Pereira

“Estudo das mesofases líquido-cristalinas através da técnica de elipsometria de emissão”

Dissertação apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 19 de julho de 2013.

Banca Examinadora:

Alexandre Marletta

Prof. Dr. Alexandre Marletta - Orientador
Instituto de Física/UFU

José Maria Villas-Bôas

Prof. Dr. José Maria Villas-Bôas
Instituto de Física/UFU

Ivan H. Bechtold

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Alcides e Aparecida Dalkiranis, que tanto se dedicam a fazer tudo na minha vida possível.

“Doce é a luz, e agradável é aos olhos ver o sol.”

Eclesiastes 10:7

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Aquele que me fez filho d'Ele mesmo eu não sendo merecedor, a quem me dá forças sem medidas nos momentos de angústias e tristezas e me concede todas as alegrias que eu tenho na vida, a Ele toda honra e glória pelos séculos dos séculos.

À Alcides Dalkiranis e Aparecida Dalkiranis, pai e mãe, sem vocês nada disso seria possível, vocês me ensinaram muito mais que lições de matemática e física, me ensinaram a viver diante de Deus e a amar o próximo, obrigado por todo o amor dedicado sem muitas vezes eu corresponder.

Ao meu irmão, Vinícius Dalkiranis, torcedor fanático do Palmeiras com quem eu fico estressado assistindo os jogos, companheiro de sempre, valeu por todo nesses anos de convivência e que sempre me ajudou quando precisei, te agradeço também pelo melhor presente que eu já recebi na vida meu sobrinho.

Ao meu sobrinho, Marcos Vinicius Dalkiranis. Sei que você não entende porque seu tio fica mais fora de casa que em casa, mas sempre me recebe com o melhor sorriso que recebo na minha vida, o tio te ama muito, você é o melhor presente que Deus me deu até hoje.

À Marcella Cogo, eu acho que você nem esperava estar aqui, pelo tanto que a gente discute, agradeço a você por estar do meu lado nos últimos meses, me dado toda a atenção que precisei e até mesmo me falar que estava chato quando necessário, tudo isso a muitos quilômetros de distância. Por ter feito o sol nascer em cada dia cintento da minha cabeça turbulenta.

Ao professor Dr. Alexandre Marletta, meu orientador, obrigado por todo o conhecimento compartilhado nestes anos, por ter acreditado em mim mesmo quando eu mesmo não acreditava, se cheguei até aqui, muito se deve ao senhor, obrigado pela amizade e por me incentivar a seguir, tenho certeza que aprendi e vou aprender muito com o senhor.

Ao colaborador professor Dr. Ivan Helmuth Bechtold do departamento de física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) por todo apoio para a realização deste trabalho.

Aos amigos Therézio e Fernando, por discussões de futebol, física, política, FIFA e CS. Obrigado pelos momentos compartilhados e a parceria em trabalhos no laboratório Therézio.

Ao Hugo que mesmo estando longe continua o mesmo amigo que foi durante a graduação e metade do mestrado (formou em um ano é louco), valeu por me incentivar a tentar fazer o doutorado fora, te devo uma cerveja onde eu for parar.

À Silésia, Sandra, Marcia obrigado pela amizade e companheirismo desde o primeiro ano no GEM, foi bom ter trabalhado com vocês todos esses anos.

Ao Dr. Maurício, Estácio (Du) e Gilberto. O primeiro pela amizade dos últimos anos, e aos dois últimos pela amizade desde o primeiro período, “sobrevivemos”, “teve bão” os macarrões e os relatórios na casa do Du.

À aqueles que nem estudam mais aqui, mas fizeram parte dessa conquista, Paulão, Siri, Kaká, Walber e Butkov, valeu por toda discussão pertinente e não pertinente que tivemos.

À Marcela Félix, Daiane e Valdinei, por me fazerem exercitar meu conhecimento nas disciplinas que estão cursando e pela divisão de fazer café Marcela Félix.

Aos amigos que se formaram durante as disciplinas Renato, Valdeir (Graduação), Dalson e Flávia, obrigado pelas dúvidas tiradas, por discutir a física que era necessária ser aprendida.

À galera que sempre está comigo depois de uma semana tensa, Lara, Bruninha, Vitória Bilu, Lucas e Junin, valeu pela amizade, por todos os finais de semana e semanas que passamos juntos, valeu muito a pena.

Aos amigos da física que por serem muitos, não vou falar um por um, estavam sempre dispostos a discutir física, futebol, política ou qualquer outra coisa que me fazia bem.

À professora Dra. Raigna que tanto lutou e luta para fortalecer esse grupo de pesquisa.

Aos professores de cada disciplina, Hiroki, Vernek, Fabricio e Antonino, obrigado por me fazer perder boas noites de sono, no qual sem isso não teria me tornado o físico que me tornei.

Aos professores da banca de qualificação, Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto e Prof. Dr. José Maria Villas-Bôas, que deram sugestões pertinentes para melhorar ao trabalho.

Agradeço também às agências de fomento que viabilizaram essa pesquisa: CAPES, INEO, CNPq, Fapemig e UFU. Obrigado à CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse concluir essa etapa da minha vida, aos professores pelo conhecimento compartilhado durante esses anos.

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	ix
ABREVIAÇÕES E SÍMBOLOS.....	x
CAPÍTULO I - Introdução.....	1
CAPÍTULO II - Os Cristais Líquidos.....	4
2.1 – Características físicas e estruturais dos cristais líquidos.....	4
2.2 – Tipos de cristais líquidos.....	5
2.2.1 - <i>Mesofase esmética</i>	6
2.2.2 - <i>Mesofase nemática</i>	6
2.2.3 - <i>Mesofase colestérica</i>	7
CAPÍTULO III - A luz polarizada e os parâmetros de Stokes.....	8
3.1.1 - A polarização da luz.....	8
3.1.2 - A elipse de polarização.....	10
3.1.3 - Luz polarizada linear verticalmente e horizontalmente.....	12
3.1.4 - Luz linearmente polarizada $\pm 45^\circ$	13
3.1.5 - Luz circularmente polarizada à direita e à esquerda.....	13
3.2 - Parâmetros de Stokes.....	14
3.2.1- <i>Vetor de Stokes</i>	16
3.2.1.1- <i>Luz polarizada Horizontalmente Linear</i>	17

3.2.1.2- <i>Luz polarizada Verticalmente Linear</i>	17
3.2.1.3- <i>Luz polarizada Linearmente +45º</i>	18
3.2.1.4- <i>Luz polarizada Linearmente -45º</i>	18
3.2.1.5- <i>Luz polarizada Circularmente à Direita</i>	18
3.2.1.6- <i>Luz polarizada Circularmente à Esquerda</i>	19
3.3 - Formalismo Matricial de Mueller.....	19
3.3.1 - <i>Matriz de Mueller de um polarizador</i>	20
3.3.2 - <i>Matriz de Muller de um retardador</i>	21
3.3.3 - <i>Matriz de Muller de um retardador rodado</i>	22
3.4 - Elipsometria de emissão.....	24
3.5 – Fotofísica dos processos de Absorção e Emissão.....	30
3.6 –Fotoseletividade de excitação com a polarização	32
CAPÍTULO IV – Transição de fase	34
4.1 – Classificação das transições de fase.....	34
4.2 – Transições de fase em cristais líquidos.....	36
CAPÍTULO V - Materiais e Métodos	37
5.1 - Material.....	37
5.2 - Amostras.....	39
5.3 - Técnicas Espectroscópicas.....	40
5.3.1 - <i>Absorção Óptica</i>	40
5.3.2 - <i>Fotoluminescência</i>	40
5.3.3 - <i>Elipsometria de Emissão</i>	41

CAPÍTULO VI - Resultados e Análises dos dados.....	43
6.1 – Elipsometria de Emissão	43
6.2 – Medidas de transição de fase	45
CAPÍTULO VII – Conclusões.....	66
CAPÍTULO VIII – Referências Bibliográficas.....	68
CAPÍTULO IX – Anexos.....	70
9.1 – Medidas de elipsometria de emissão realizadas com laser de íons de argônio e laser de diodo He-Ne utilizando linha de base.....	70
9.2 – Medidas de elipsometria de emissão da amostra CL5 analisada no comprimento de onda de 624 nm.....	73
9.3 – Parâmetro S_0 em função do comprimento de onda.....	74

DALKIRANIS, G. G., **Estudo das mesofases líquido-cristalinas através da técnica de elipsometria de emissão.** 2013. 92f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2013.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados processos de transição de fase de cinco cristais líquidos luminescentes através da técnica de elipsometria de emissão. Os compostos estudados possuem mais de uma mesofase líquido-cristalina entre o estado sólido-cristalino e a fase líquido-isotrópica. As amostras foram caracterizadas opticamente pelas técnicas de medidas de absorção óptica, fotoluminescência e elipsometria de emissão (EE) em função da temperatura. A medida de EE nos permitiu obter os parâmetros de Stokes, o grau de polarização, a elipsidade e o ângulo de rotação da luz emitida, sendo possível verificar as mudanças no grau de polarização, na elipsidade da luz e no ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida pelas amostras com a variação da temperatura das amostras. Foi possível correlacionar essas mudanças da luz emitida pelas amostras com as transições de fase desses materiais e comprovadas por dados da literatura, com boa concordância. Finalmente, propomos um modelo empírico para explicar nossos resultados e certificar a técnica EE para determinação da temperatura de transição de fase em sistemas líquido-cristalinos luminescentes.

Palavras Chave: cristais líquidos luminescentes, elipsometria de emissão, transição de fase.

DALKIRANIS, G. G., **Study of liquid crystal mesophases by emission ellipsometry technique.** 2011. 2013. 92f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2013.

ABSTRACT

In present work we studied the processes of phase transition of five luminescent liquid-crystals by using emission ellipsometry technique. The samples studied present different mesophases liquid crystalline between the solid crystalline and liquid isotropic phases. The samples were characterized by optical absorption, photoluminescence, and emission ellipsometry technique (EE) in function of sample temperature. The EE measurement allowed us obtain the Stokes parameters, the degree of polarization of emitted light, and ellipticity and rotation angle of the polarization ellipse. In addition, we founded that the degree polarization, the ellipticity, and the rotation angle of polarization ellipse of emitted light change when the sample temperature increase. It was possible to correlate those changes with the phase transition temperature for each sample in concordance with the literature data. Finally, we propose empirical model to explain our results using the emission ellipsometry technique to determine the phase transition temperature of luminescent liquid crystal systems.

Keywords: *luminescent liquid crystal, emission ellipsometry technique, phase transition.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura molecular do cristal líquido 5CB ^[1]	5
Figura 2.(a) Representação esquemática do alinhamento molecular da mesofase esmética A, (b) esmética C e (c) ângulo formado entre a normal do plano e a orientação das moléculas na mesofase esmética C.....	6
Figura 3 Representação da orientação das moléculas na mesofase nemática.	7
Figura 4 Representação da orientação das moléculas na mesofase colestérica.....	7
Figura 5 Representação esquemática dos campos elétricos de uma luz propagando no eixo z. 8	
Figura 6 Representação da elipse de polarização.	10
Figura 7 Rotação do campo elétrico por um rotor ^[7]	22
Figura 8 Gráficos das funções $\sin(2\theta)$, $\cos(4\theta)$ e $\sin(4\theta)$, as linhas pontilhadas do eixo dos radianos indicam os ângulos múltiplos de 40°.....	27
Figura 9 Diagrama de Perrin-Jablonski e posição relativa dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência ^[10] , onde CI representa conversão interna e CIS representa cruzamento intersistema.	31
Figura 10 Estrutura química do cristal líquido CL1(a) e CL2(b).	38
Figura 11 Estrutura química do cristal líquido CL3(a) e CL4(b).	38
Figura 12 Estrutura química do cristal líquido CL5.	39
Figura 13 <i>Set-up</i> experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência.....	41
Figura 14 <i>Set-up</i> experimental utilizado nas medidas de elipsometria de emissão.....	42
Figura 15 Parâmetros de Stokes normalizados <i>Si/S₀; i = 1, 2 e 3</i> da medida de elipsometria de emissão realizada com luz polarizada linear na direção vertical.	43
Figura 16.(a)Espectros de absorção óptica das amostras e (b)espectros de fotoluminescência das amostras CL1 a CL5.....	45
Figura 17.(a)Grau de polarização da amostra CL1 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. (b)Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL1.....	46
Figura 18.(a)Elipsidade da luz emitida pela amostra CL1 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. (b)Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL1 e no detalhe a derivada do ângulo.....	47
Figura 19.(a)Grau de polarização da amostra CL2 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. (b)Parâmetros de Stokes	

normalizados por S_0 em função da temperatura CL2. Obs.: O sinal de S_2 foi invertido para melhor visualização.....	48
Figura 20.(a)Elipsidade da luz emitida pela amostra CL2 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. (b)Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL2 e no detalhe a derivada do ângulo.....	49
Figura 21.(a)Grau de polarização da amostra CL3 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. (b)Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura CL3.....	51
Figura 22.(a)Elipsidade da luz emitida pela amostra CL3 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. (b)Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL3 e no detalhe a derivada do ângulo.....	52
Figura 23.(a)Grau de polarização da amostra CL4 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. (b)Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL4.....	53
Figura 24.(a)Elipsidade da luz emitida pela amostra CL4 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. (b)Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL4 e no detalhe a derivada do ângulo.....	54
Figura 25.(a)Grau de polarização da amostra CL5 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. (b)Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL5.....	55
Figura 26.(a)Elipsidade da luz emitida pela amostra CL5 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. (b)Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL5 e no detalhe a derivada do ângulo.....	56
Figura 27.(a)Comportamento do grau de polarização da luz emitida por um composto durante os processos de transição de fase. (b)Comportamento dos domínios cristalinos durante os processos de transição de fase.....	59
Figura 28.(a) Comportamento da elipsidade da luz emitida por um composto durante os processos de transição de fase. (b)Modelo dos planos moleculares que são alterados durante o processo de transição de fase.....	60
Figura 29.(a) Comportamento da derivada do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida por um composto durante os processos de transição de fase. (b)Modelo de como as moléculas alteram sua orientação durante a transição de fase.....	61

Figura 30.(a) Grau de polarização da amostra CL3 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. (b) Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL3.....	62
Figura 31.(a) Elipsidade da luz emitida pela amostra CL3 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. (b) Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL3 e no detalhe a derivada do ângulo.....	63
Figura 32.(a) Absorção óptica polarizada da amostra CL3. (b) Parâmetro de ordenamento molecular (eq. 5.1) (β) da amostra CL3.	65
Figura 33.(a) Medidas de intensidade da luz em função do ângulo do retardador quarto de onda. (b) Parâmetros de Stokes normalizados $\mathbf{S}i/\mathbf{S}0; i = 1, 2 \text{ e } 3$ da medida de elipsometria. (c) Grau de polarização da luz incidente sem linha de base.....	70
Figura 34.(a) Medidas de intensidade da luz em função do ângulo do retardador quarto de onda. (b) Parâmetros de Stokes normalizados $\mathbf{S}i/\mathbf{S}0; i = 1, 2 \text{ e } 3$ da medida de elipsometria. (c) Grau de polarização da luz incidente com linha de base.	71
Figura 35.(a) Grau de polarização da amostra CL5 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. (b) Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL5.....	73
Figura 36.(a) Elipsidade da luz emitida pela amostra CL5 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. (b) Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL5 e no detalhe a derivada do ângulo.....	73
Figura 37 Parâmetro S_0 em função do comprimento de onda e nas diferentes temperaturas da amostra CL3.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperaturas de transição de fase (°C) dos cristais líquidos CL1, CL2, CL3, CL4 e CL5.....	39
Tabela 2: Parâmetros de Stokes normalizados e o grau de polarização da medida de elipsometria de emissão realizada com luz PVL, PCD e PCE.....	44
Tabela 3: Identificação dos parâmetros P (grau de polarização), χ (elipsidade), ψ (ângulo de rotação da elipse de polarização), S_i (parâmetros de Stokes) na determinação das temperaturas de transição de fase das amostras CL1 a CL5.....	57

ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

$\lambda/4$ - Retardador quarto de onda

$\vec{\mu}$ - Momento de transição eletrônico

B - Campo Magnético

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CI – Conversão interna

CL- Cristal líquido

CL1 - 4-(1-(4-(deciloxi)-fenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il-7-((4-(deciloxi)-fenil)-etinil)-benzo[C][1,2,5]tiadiazole

CL2 - 4,7-bis((3-(4-decilioxi) fenil) isoxazol-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazole

CL3 - 4,7-bis((1-(4-decilogifenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazole

CL4 - 4,7-bis((5-(4-decilioxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-3-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazole

CL5 - 4,7-bis(2-(4-(decilioxi)-fenil)-etinil)-[2,1,3]-benzotiadiazole

CLC – Célula de cristal líquido

Cr, Cr' - Sólido Cristalino

CSI – Cruzamento intersistemas

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

E - Campo Elétrico

EE – Elipsometria de emissão

Fapemig – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais

GEM - Grupo de Espectroscopia de Materiais

I – Líquido isotrópico

I, I₀ – Intensidade

INEO – Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica

INFIS - Instituto de Física

l – Caminho óptico

LPH – Luz linear polarizada horizontalmente

LPV – Luz linear polarizada verticalmente

MOLP - Microscopia óptica de luz polarizada

N – Mesofase nemática

n - vetor *director*

P - Grau de polarização

PCD – Luz polarizada circular à direita

PCE – Luz polarizada circular à esquerda

PL – Fotoluminescência

PVL - Luz polarizada linearmente vertical

r – Fator de anisotropia

S - parâmetro de ordem

S_0 , S_1 , S_2 e S_3 - Parâmetros de Stokes

SmA – Mesofase esmética A

SmC – Mesofase esmética C

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

α – Coeficiente de absorção

λ – Comprimento de onda

τ - propagador

χ – Elipsidade

ψ – ângulo de orientação

CAPÍTULO I

Introdução

Atualmente as pesquisas em novos materiais para aplicações tecnológicas tem sido a motivação de diversos estudos. Entre os vários materiais, orgânicos, inorgânicos ou híbridos, os cristais líquidos têm recebido destaque devido, principalmente, ao potencial econômico para aplicação em monitores de computador, *displays* de celulares e relógios^[1]. A descoberta desses materiais ocorreu no fim do século XIX pelo químico austríaco Friedrich Reinitzer^[2] e o seu interesse se deve as propriedades únicas dos cristais líquidos, ou seja, anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e mecânicas, assim como fases sólido-cristalinas e fluidez existente nos líquidos isotrópicos^[3]. Os cristais líquidos apresentam um ordenamento preferencial de suas moléculas que, por se tratar de um líquido, não é esperado, já que isto não ocorre, em geral, nos líquidos e soluções isotrópicas. Essa orientação acontece pelo fato de suas moléculas apresentarem um eixo preferencial de orientação devido às interações intermoleculares em uma direção comum, o que faz com que os cristais líquidos apresentem propriedades anisotrópicas^[3].

Os cristais líquidos são classificados três classes devido à orientação molecular: nemática, esmética e colestérica^[1,3,4]. Note que na mesofase esmética as moléculas estão distribuídas em planos moleculares e esta fase é dividida segundo as diferentes orientações e ordem posicional no interior de cada camada, os tipos de mesofases esméticas são representados por letras A, B, C, ... K. Como citado acima, as propriedades anisotrópicas dos cristais líquidos abrem uma grande possibilidade de aplicações tecnológicas relacionadas a dispositivos ópticos ou eletrônicos. Entretanto, para a aplicação dos mesmos faz-se necessário à compreensão das várias transições de fase e suas consequentes mudanças nas propriedades físicas do material, ou seja, ópticas e eletrônicas^[5].

Atualmente, inúmeras técnicas são empregadas para a verificação das temperaturas de transição de fase, entre elas a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). As técnicas citadas basicamente observam mudanças na entalpia ou em alguma propriedade óptica do sistema, respectivamente. No caso da técnica de

DSC são verificadas as mudanças na entalpia do sistema, contudo, algumas transições de fase (entre as mesofases esmética C e esmética A, por exemplo) apresentam uma variação muito pequena na mudança deste parâmetro termodinâmico o que dificulta a determinação exata da temperatura de transição da mesofases esmética C e esmética A^[5]. No caso da técnica MOLP observa-se as mudanças ópticas em relação a textura na superfície dos domínios cristalinos características em cada mesofase, o que cria uma dependência da habilidade do pesquisador. Além disso, algumas mudanças nas texturas são muito sutis, dificultando a identificação das mesofases e da temperatura de transição de fase entre as mesofases^[6].

Dentro desse contexto, este trabalho teve como objetivo verificar se é possível a aplicação da técnica de elipsometria de emissão para determinar as várias temperaturas de transição de fase e mesofases líquido-cristalinas que ocorrem em um cristal líquido, temperatura das transições de fase sólido-cristalinas e líquido isotrópico. A elipsometria de emissão é uma técnica espectroscópica que nos permite determinar o estado de polarização de uma luz emitida por um composto através dos parâmetros de Stokes. Assim, neste trabalho foram realizadas as caracterizações ópticas das amostras através de medidas de absorção óptica, fotoluminescência e elipsometria de emissão, esta última foi realizada com as amostras em diferentes temperaturas. O intuito foi o de observar as mudanças no estado de polarização da luz emitida pelos compostos e, então, relacioná-los com as fases e mesofases presentes nos cristais líquidos. Além disso, é proposto um novo procedimento para otimização da técnica de elipsometria de emissão, uma vez que no procedimento anterior durante as medidas experimentais observamos uma crescente fotodegradação das amostras devido ao longo tempo de exposição à fonte de excitação.

Para uma melhor compreensão o trabalho será dividido da seguinte maneira: (i) no capítulo II são discutidas as características físicas presentes nos cristais líquidos e a divisão decorrente do tipo de ordenamento molecular de cada mesofase, (ii) no capítulo III serão discutidos os estados de polarização da luz, as discussões realizadas por Stokes para construção dos parâmetros de Stokes e o formalismo matricial de Mueller, que fornece suporte teórico para a técnica de elipsometria de emissão. Ainda neste capítulo serão abordados os processos de absorção, emissão e a fotoletividade, (iii) no capítulo IV serão abordadas questões acerca das transições de fase, (iv) no capítulo V são discutidos os materiais utilizados neste trabalho, juntamente com as técnicas experimentais e os aparelhos experimentais utilizados para a análise dos materiais, (v) no capítulo VI é realizado a análise

dos dados obtidos com relação a teoria abordada nos capítulos anteriores e (vi) no capítulo VII as conclusões obtidas neste trabalho são apresentadas.

CAPÍTULO II

Cristais Líquidos

Atualmente os cristais líquidos têm aplicações em todos os segmentos da sociedade, principalmente através de *displays* de celulares e monitores de computadores^[4]. Isso se deve as propriedades únicas presentes nesse tipo de material. A partir de sua descoberta em 1888 por Friedrich Reinitzer^[2], a busca pelo entendimento dos processos de transição de fase em materiais líquido-cristalinos é fonte de diversas pesquisas, afim de uma melhor aplicação em dispositivos optoeletrônicos^[3]. Friedrich Reinitzer notou que quando aquecia o benzoato de colesterila este apresentava dois processos de transição de fase, um em que o líquido era mais turvo e outro que o líquido se tornava transparente. Não compreendendo o processo de mudança de fase, Reinitzer enviou as amostras para Otto Lehmann que verificou que no ponto intermediário a amostra estava em um estado que apresentava birrefringência, notando um estado com propriedades dos sólidos cristalinos e líquidos isotrópicos^[1]. Dentre desse contexto, este capítulo é destinado a discutir as características dos principais tipos de cristais líquidos.

2.1 Características físicas e estruturais dos cristais líquidos

Cristal líquido é uma fase intermediária entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, chamada de mesofase, ou seja, *meso* significa intermediário, então fase intermediária. Os cristais líquidos com isso tem a característica mecânica de fluidez presente nos líquidos isotrópicos e a anisotropia nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas presente nos sólidos cristalinos. Algumas características estruturais são necessárias para o aparecimento da fase líquido cristalina em uma molécula, geometricamente as moléculas são divididas em dois tipos, o primeiro tipo tem a forma de um bastão, com um formato bem anisotrópico, este chamado de calamítico, o segundo tipo tem o formato de um disco, chamado de discótico. A mudança de fase pode ser ocasionada pelo processo térmico (cristal líquido termotrópico) ou por influência de um solvente (cristal líquido liotrópico).

Para que ocorra a anisotropia nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos cristais líquidos é necessário haver um ordenamento molecular em uma direção. Como citado anteriormente, as moléculas de cristal líquido possuem um eixo maior, sendo que no processo de anisotropia de moléculas calamíticas, há uma orientação do eixo maior das moléculas em uma direção preferencial. Essa direção é dada pelo vetor diretor, que é um vetor unitário representado por \mathbf{n} . Podemos então definir o parâmetro de ordem de um cristal líquido (S) através do Polinômio de Legendre de ordem dois ^[4], sendo assim:

$$S = \langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \rangle \quad (2.1)$$

onde θ é o ângulo formando entre a molécula e o vetor diretor e varia de 0° a 90° . Outro ponto importante para que a fase líquido-cristalina ocorra, a molécula do composto deve conter uma parte rígida e uma parte flexível como mostrado no exemplo para a molécula (5CB) na figura 1. Podemos observar nesta figura a parte rígida presente pelos anéis benzênicos e notamos também a parte flexível pela presença da cadeia alifática lateral.

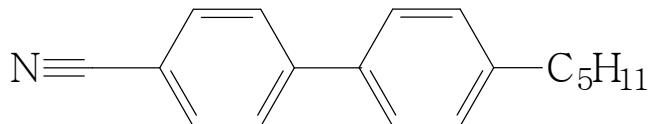


Figura 1 Estrutura molecular do cristal líquido 5CB ^[1].

2.2 Tipos de cristais líquidos

Os cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos podem ser classificados em relação ao processo que leva à transição de fase. Contudo, é mais interessante e usual classificar os cristais líquidos em relação ao tipo de ordenamento que as moléculas apresentam. Assim os cristais líquidos são classificados em três grandes mesofases: esmética, nemática e colestérica ^[3].

2.2.1 Mesofase Esmética

Na mesofase esmética as moléculas apresentam um alto grau de ordenamento, nesta mesofase as moléculas estão dispostas em planos paralelos entre si. Devido ao posicionamento das moléculas nos planos essa mesofase pode ser subdividida em esmética A, B, C, D, E, F, G, H, I, J e K. Cada subdivisão apresenta um diferente ordenamento das moléculas em relação a seus planos, como mostrado na figura 2.

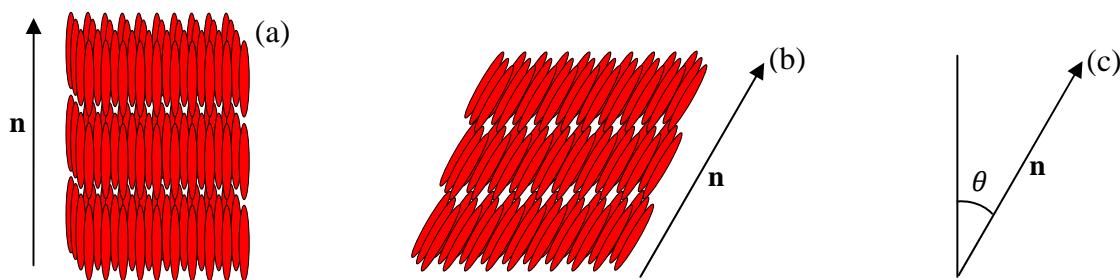


Figura 2.(a) Representação esquemática do alinhamento molecular da mesofase esmética A, (b) esmética C e (c) ângulo formado entre a normal do plano e a orientação das moléculas na mesofase esmética C.

Observe que a diferença entre a mesofase esmética A e esmética C é o ângulo das moléculas em relação ao plano que elas pertencem, no caso da esmética A as moléculas estão perpendiculares ao plano em que estão dispostas, já na mesofase esmética C as moléculas estão orientadas em um ângulo θ em relação a normal do plano.

2.2.2 Mesofase Nemática

Na mesofase nemática as moléculas estão dispostas aleatoriamente no sistema, contudo os eixos maiores das moléculas estão orientados em uma direção, sem ter ordem posicional, sendo assim, as moléculas estão distribuídas como em um líquido isotrópico. Essa mesofase ocorre quando, durante o processo de transição de fase do sólido cristalino para o líquido isotrópico, as moléculas perdem a ordem posicional, contudo se matem orientadas.

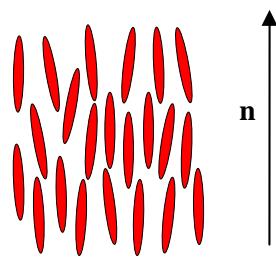


Figura 3 Representação da orientação das moléculas na mesofase nemática.

2.2.3 Mesofase Colestérica

A mesofase colestérica possui características bem similares a mesofase nemática, entretanto nesta mesofase os planos das moléculas possuem uma torção um em relação ao outro, fazendo com que os planos formem uma estrutura helicoidal ao longo do eixo perpendicular aos planos. Na figura 4 podemos observar a orientação das moléculas na mesofase colestérica.

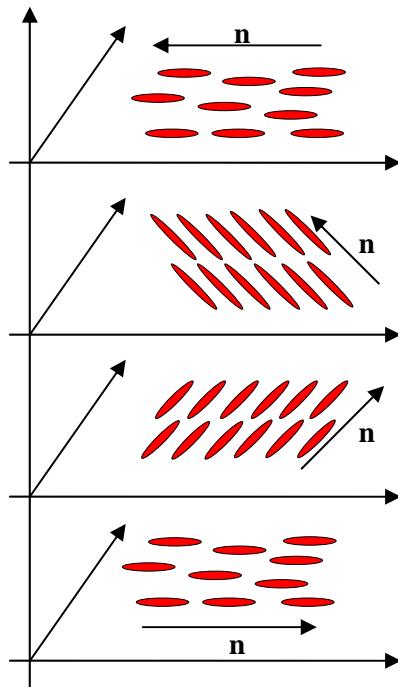


Figura 4 Representação da orientação das moléculas na mesofase colestérica.

CAPÍTULO III

A polarização da luz e os parâmetros de Stokes

O primeiro relato de observação da polarização da luz se fez por Erasmus Bartholinus (1625–1698) em 1669, quando notou o fenômeno de dupla refração em um cristal de calcita [7]. Posteriormente no século XIX com a formulação da teoria eletromagnética por James Clerk Maxwell (1831-1879), a polarização da luz foi definida como o eixo de oscilação do campo elétrico da luz. A partir da definição da polarização da luz sir George Gabriel Stokes (1819-1903) propôs que o estado de polarização da luz pode ser representado por observáveis que descrevem qualquer estado de polarização, chamados de parâmetros de Stokes.

Este capítulo é destinado a discutir o estado de polarização da luz, os parâmetros de Stokes e a discussão do ferramental matemático das matrizes de Mueller, utilizados para formular a teoria da elipsometria de emissão [7].

3.1.1 A polarização da luz

A polarização da luz é descrita utilizando uma onda propagando-se na direção do eixo z e com campo elétrico decomposto por duas componentes ortogonais, no eixo x e no eixo y. A figura 5 representa um esquema da disposição dos campos elétricos e a direção de propagação da luz.

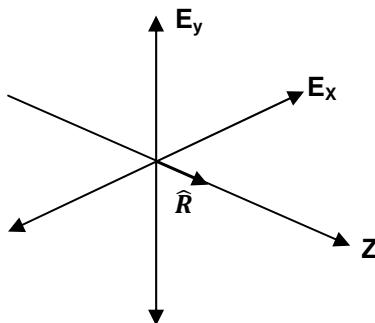


Figura 5 Representação esquemática dos campos elétricos de uma luz propagando no eixo z.

As componentes transversais do campo elétrico da onda propagando-se na direção do eixo z podem ser descritas pelas seguintes equações:

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \quad (3.1a)$$

$$E_y(z, t) = E_{0y} \cos(\tau + \delta_y) \quad (3.1b)$$

onde E_{0x} e E_{0y} são as amplitudes máximas nos eixos x e y, respectivamente, $\tau = \omega t - kz$ é o propagador e δ_x e δ_y são as constantes de fases, nos eixos indicados pelos índices. Reescrevendo as equações 3.1 podemos obter:

$$\frac{E_x}{E_{0x}} = \cos \tau \cos \delta_x - \sin \tau \sin \delta_x \quad (3.2a)$$

$$\frac{E_y}{E_{0y}} = \cos \tau \cos \delta_y - \sin \tau \sin \delta_y \quad (3.2b)$$

Se multiplicarmos a equação 3.2a por $\sin \delta_y$ e 3.2b por $\sin \delta_x$ e subtraindo a equação 3.2b da equação 3.2a, teremos:

$$\frac{E_x}{E_{0x}} \sin \delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}} \sin \delta_x = \cos \tau \cos \delta_x \sin \delta_y - \cos \tau \cos \delta_y \sin \delta_x \quad (3.3)$$

Reescrevendo a equação 3.3, obtemos:

$$\frac{E_x}{E_{0x}} \sin \delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}} \sin \delta_x = \cos \tau \sin(\delta) \quad (3.4)$$

onde o termo $\delta = \delta_y - \delta_x$.

Fazendo o mesmo procedimento para o conjunto de equações 3.2, contudo multiplicando por $\cos \delta_y$ e $\cos \delta_x$, temos:

$$\frac{E_x}{E_{0x}} \cos \delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}} \cos \delta_x = \sin \tau \sin(\delta) \quad (3.5)$$

onde o termo $\delta = \delta_y - \delta_x$.

Somando o quadrado das equações 3.4 e 3.5, obtemos:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - 2 \frac{E_x E_y}{E_{0x} E_{0y}} \cos \delta = \sin^2 \delta \quad (3.6)$$

Observe que a equação 3.6 é a equação de uma elipse e esta descreve o estado de polarização da luz para um instante t, sendo chamada de elipse de polarização.

3.1.2 A elipse de polarização

A equação 3.6 descreve uma elipse, notemos que esta equação apresenta um termo E_xE_y , sendo assim, a elipse descrita pela equação 3.6 está rodada de um ângulo Ψ com eixos a e b em relação ao plano de referência xy, observe a figura 6.

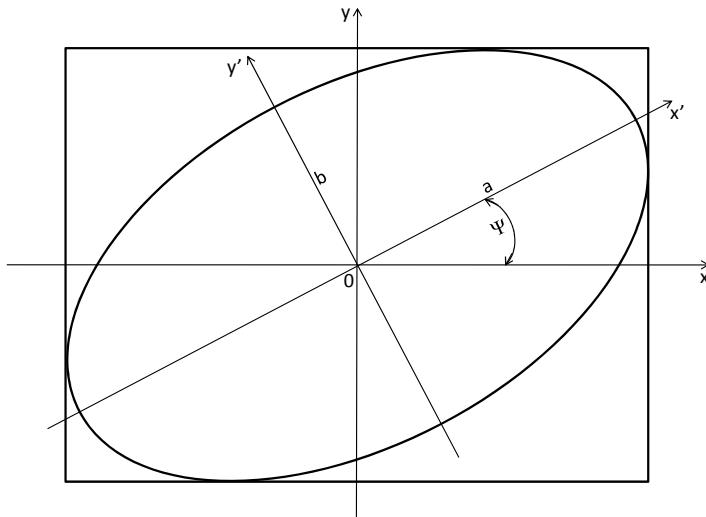


Figura 6 Representação da elipse de polarização.

A partir da figura 6 podemos descrever as componentes E'_x e E'_y em função das componentes E_x e E_y , e do ângulo ψ , assim temos:

$$E'_x = E_x \cos \psi + E_y \sin \psi \quad (3.7a)$$

$$E'_y = -E_x \sin \psi + E_y \cos \psi \quad (3.7b)$$

Escrevendo as componentes E'_x e E'_y considerando os eixos O_x' e O_y , temos o seguinte conjunto de equações:

$$E'_x = a \cos(\tau + \delta') \quad (3.8a)$$

$$E'_y = \pm b \sin(\tau + \delta') \quad (3.8b)$$

Se elevarmos ao quadrado as equações 3.8 e posteriormente somarmos, obteremos:

$$\frac{E_x'^2}{a^2} + \frac{E_y'^2}{b^2} = 1 \quad (3.9)$$

A equação 3.9 descreve a fórmula de uma elipse padrão, não inclinada, sendo a e b os eixos da elipse, maior e menor respectivamente. Substituindo as equações 3.1 e 3.8 nas equações 3.7, temos:

$$a \cos(\tau + \delta') = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \cos(\psi) + E_{0y} \cos(\tau + \delta_y) \sin(\psi) \quad (3.10a)$$

$$\pm b \sin(\tau + \delta') = -E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \sin(\psi) + E_{0y} \cos(\tau + \delta_y) \cos(\psi) \quad (3.10b)$$

Fazendo algumas manipulações matemáticas com o conjunto de equações 3.10, obtemos:

$$a[\cos(\tau)\cos(\delta') - \sin(\tau)\sin(\delta')] = E_{0x}[\cos(\tau)\cos(\delta_x) - \sin(\tau)\sin(\delta_x)] \cos(\psi) + E_{0y}[\cos(\tau)\cos(\delta_y) - \sin(\tau)\sin(\delta_y)] \sin(\psi) \quad (3.11a)$$

$$\pm b[\sin(\tau)\cos(\delta') + \cos(\tau)\sin(\delta')] = -E_{0x}[\cos(\tau)\cos(\delta_x) - \sin(\tau)\sin(\delta_x)] \sin(\psi) + E_{0y}[\cos(\tau)\cos(\delta_y) - \sin(\tau)\sin(\delta_y)] \cos(\psi) \quad (3.11b)$$

Se isolarmos os termos $\cos \tau$ e $\sin \tau$, podemos obter:

$$a\cos(\delta') = E_{0x}\cos(\delta_x) \cos(\psi) + E_{0y} \cos(\delta_y) \sin(\psi) \quad (3.12a)$$

$$a\sin(\delta') = E_{0x}\sin(\delta_x) \cos(\psi) + E_{0y} \sin(\delta_y) \sin(\psi) \quad (3.12b)$$

$$\pm b\cos(\delta') = E_{0x}\sin(\delta_x) \sin(\psi) - E_{0y} \sin(\delta_y) \cos(\psi) \quad (3.12c)$$

$$\pm b\sin(\delta') = -E_{0x}\cos(\delta_x) \sin(\psi) + E_{0y} \cos(\delta_y) \cos(\psi) \quad (3.12d)$$

Se multiplicarmos a equação 3.12a por 3.12d e 3.12.b por 3.12c e posteriormente igualarmos as equação obtemos:

$$\begin{aligned}
& -E_{0x}^2 \cos^2(\delta_x) \sin(\psi) \cos(\psi) - E_{0x} E_{0y} \cos(\delta_x) \cos(\delta_y) \sin^2(\psi) \\
& + E_{0x} E_{0y} \cos(\delta_x) \cos(\delta_y) \cos^2(\psi) + E_{0y}^2 \cos^2(\delta_y) \sin(\psi) \cos(\psi) \\
& = E_{0x}^2 \sin^2(\delta_x) \sin(\psi) \cos(\psi) + E_{0x} E_{0y} \sin(\delta_x) \sin(\delta_y) \sin^2(\psi) \\
& - E_{0x} E_{0y} \sin(\delta_x) \sin(\delta_y) \cos^2(\psi) - E_{0y}^2 \sin^2(\delta_y) \sin(\psi) \cos(\psi)
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Com algumas manipulações matemáticas podemos concluir que:

$$E_{0x}^2 \sin(\psi) \cos(\psi) - E_{0y}^2 \sin(\psi) \cos(\psi) = E_{0x} E_{0y} \cos(\delta) \cos(2\psi) \tag{3.14a}$$

e então:

$$(E_{0x}^2 - E_{0y}^2) \sin(2\psi) = 2E_{0x} E_{0y} \cos(\delta) \cos(2\psi) \tag{3.14b}$$

A equação 3.14b pode ser reescrita como:

$$\tan 2\psi = \frac{2E_{0x} E_{0y} \cos \delta}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2} \tag{3.15}$$

O importante a ser notado na equação 3.15 é que quando o ângulo da fase é igual 90° e 270° temos que ψ é nulo, esse caso só é obtido quando E_{0x} ou E_{0y} é nulo, o que ocorre quando a luz é linearmente polarizada na direção vertical (eixo y) ou horizontal (eixo x). Como estamos tratando do problema de uma elipse, pode-se calcular sua elipsidade, que é descrita pela equação 3.16.

$$\tan \chi = \pm \frac{b}{a} \tag{3.16}$$

3.1.3 Luz polarizada linear verticalmente e horizontalmente

Consideremos que uma onda propagando no eixo z possui somente o campo elétrico oscilante no eixo x, sendo a componente do eixo y nula, logo as equações 3.1 se tornam:

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \tag{3.17a}$$

$$E_y(z, t) = 0 \tag{3.17b}$$

Neste caso temos a luz polarizada linearmente horizontal, se as mesmas considerações forem feitas com a componente no eixo x nula, temos que o estado de polarização da luz será linearmente vertical.

3.1.4 Luz linearmente polarizada $\pm 45^\circ$

Para tal caso devemos considerar na equação 3.6 que a fase δ tem um ângulo igual a 0 ou π , assim:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} \pm 2 \frac{E_x E_y}{E_{0x} E_{0y}} = 0 \quad (3.18)$$

que pode ser reescrito como:

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}} \pm \frac{E_y}{E_{0y}} \right)^2 = 0 \quad (3.19)$$

e cuja solução é dada por:

$$E_y = \pm \frac{E_{0y}}{E_{0x}} E_x \quad (3.20)$$

Se observarmos a equação 3.20 percebemos que descreve uma reta inclinada, se considerarmos que as amplitudes dos dois eixos são iguais, temos que essa reta tem inclinação $+45^\circ$ para o sinal positivo e -45° para o sinal negativo, sendo assim a luz está polarizada linearmente $+45^\circ$ ou -45° , respectivamente.

3.1.5 Luz circularmente polarizada à direita e à esquerda

Se considerarmos que a fase δ na equação 3.6 é igual a $3\pi/2$ ou $\pi/2$, a equação torna-se:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} = 1 \quad (3.21)$$

Observe que a equação 3.21 descreve uma elipse, contudo se considerarmos que as amplitudes nos dois eixos são iguais, temos que a equação acima descreverá uma circunferência, ou seja:

$$\frac{E_x^2}{E_0^2} + \frac{E_y^2}{E_0^2} = 1 \quad (3.22)$$

Neste caso o estado de polarização da luz é circular à direita ou circular à esquerda. Tal fenômeno ocorre quando o campo elétrico gira em torno do eixo de propagação da luz, se

a rotação desse campo elétrico for à direita ou à esquerda, temos luz polarizada circularmente à direita ou à esquerda, respectivamente.

3.2 Parâmetros de Stokes

O estado de polarização completo de uma onda eletromagnética propagando no eixo z pode ser representado por uma elipse quando projetada no eixo xy, chamada de elipse de polarização (figura 6), contudo esta representação é muito limita por algumas razões. O primeiro ponto a ser notado é que um estado de polarização parcial ou não polarizado não é descrito por essa representação, estado este que na natureza é o mais encontrado. Outra razão é que este tipo de formalismo considera a medida do campo elétrico, o que torna a sua observação impossível, já que este oscila em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-15} segundos. Estes fatos criam a necessidade de se considerar outro formalismo para a análise de um estado de polarização da luz, sendo assim, Sir George Gabriel Stokes (1819–1903) sugeriu a utilização de observáveis para descrever o estado de polarização da luz, essas observáveis foram, então, chamados de parâmetros de Stokes. As considerações de Stokes ficaram esquecidas pela comunidade científica até que o ganhador do Nobel S. Chandrasekhar utilizou em 1947 em seu livro “*Radiative Transfer*” [7]. No formalismo de Stokes utiliza-se a média temporal para cada termo da equação 3.6, assim a equação 3.6 torna-se:

$$\frac{\langle E_x^2(t) \rangle}{E_{0x}^2} + \frac{\langle E_y^2(t) \rangle}{E_{0y}^2} - 2 \frac{\langle E_x(t)E_y(t) \rangle}{E_{0x}E_{0y}} \cos\delta = \sin^2\delta \quad (3.23)$$

Sendo que a média de cada termo é dada pela equação 3.24:

$$\langle E_i(t)E_j(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_i(t)E_j^*(t)dt \quad i, j = x, y \quad (3.24)$$

Se aplicarmos a equação 3.24 em cada termo da equação 3.23, obtemos que:

$$\langle E_x^2(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0x}^2 \quad (3.25a)$$

$$\langle E_y^2(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0y}^2 \quad (3.25b)$$

$$\langle E_x(t)E_y(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0x}E_{0y} \cos\delta \quad (3.25c)$$

Se tomarmos a equação 3.23 e multiplicarmos por $4E_{0x}^2E_{0y}^2$ e posteriormente substituindo o conjunto de equações 3.25 obtemos:

$$2E_{0x}^2E_{0y}^2 + 2E_{0x}^2E_{0y}^2 - (2E_{0x}E_{0y}\cos\delta)^2 = (2E_{0x}E_{0y}\sin\delta)^2 \quad (3.26)$$

Se fizermos quadrados perfeitos do lado esquerdo da equação 3.26 adicionando e subtraindo o termo $E_{0x}^4 + E_{0y}^4$ temos:

$$(E_{0x}^2 + E_{0y}^2)^2 - (E_{0x}^2 - E_{0y}^2)^2 - (2E_{0x}E_{0y}\cos\delta)^2 = (2E_{0x}E_{0y}\sin\delta)^2 \quad (3.27)$$

E então os termos em parênteses da equação 3.27 são os parâmetros de Stokes:

$$S_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad (3.28a)$$

$$S_1 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \quad (3.28b)$$

$$S_2 = 2E_{0x}E_{0y}\cos\delta \quad (3.28c)$$

$$S_3 = 2E_{0x}E_{0y}\sin\delta \quad (3.28d)$$

Sendo assim pela utilização do conjunto de definições das equações 3.28 a equação 3.27 pode ser escrita da seguinte forma:

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (3.29)$$

Podemos então observar que a equação 3.29 é dada para uma luz totalmente polarizada, logo para que a equação se torne válida para uma luz parcialmente polarizada, a equação se torna:

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (3.30)$$

Os parâmetros de Stokes podem ser obtidos também por meio da representação de ondas planas, onde temos que as componentes do feixe incidente são dadas por:

$$E_x(t) = E_{0x}e^{i\delta_x}e^{i\omega t} \quad (3.31a)$$

$$E_y(t) = E_{0y}e^{i\delta_y}e^{i\omega t} \quad (3.31b)$$

Os parâmetros de Stokes obtidos nessa representação são:

$$S_0 = E_xE_x^* + E_yE_y^* \quad (3.32a)$$

$$S_1 = E_x E_x^* - E_y E_y^* \quad (3.32b)$$

$$S_2 = E_x E_y^* + E_y E_x^* \quad (3.32c)$$

$$S_3 = i(E_x E_y^* - E_y E_x^*) \quad (3.32d)$$

onde $E_x = E_{0x} e^{i\delta_x}$ e $E_y = E_{0y} e^{i\delta_y}$.

Observe que cada termo da equação 3.27 representa um parâmetro de Stokes, que estão descritos no conjunto de equações 3.28. Cada termo está relacionado com uma característica física, S_0 é a intensidade total da luz, S_1 descreve a quantidade de luz polarizada linearmente horizontal ou vertical, S_2 apresenta a porção de luz polarizada linearmente à $+45^\circ$ ou -45° e o último parâmetro encontrado por Stokes é o S_3 exibe a parcela de luz circularmente polarizada à direita ou à esquerda. Note que os parâmetros de Stokes são quantidades reais de intensidades, e que qualquer estado de polarização da luz pode ser descrito por eles, observe que na seção 3.1.2 a equação 3.15 pode ser escrita em função dos parâmetros de Stokes utilizando as definições dadas pelas equações 3.28b e 3.28c, então:

$$\tan 2\psi = \frac{S_2}{S_1} \quad (3.33)$$

e a elipsidade pode também ser descrita pelos parâmetros de Stokes e se torna:

$$\sin 2\chi = \frac{S_3}{S_0} \quad (3.34)$$

Podemos também calcular o grau de polarização (P) através dos parâmetros de Stokes, como:

$$P = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2}}{S_0} \quad (3.35)$$

onde para $P = 1$ temos uma luz totalmente polarizada, com $0 < P < 1$ temos uma luz parcialmente polarizada e para $P = 0$ luz é totalmente despolarizada.

3.2.1 Vetor de Stokes

Os parâmetros de Stokes podem ser dispostos no formalismo matricial como uma matriz coluna, chamada de vetor de Stokes, como descrito na equação 3.36.

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

Essa representação é importante para a utilização dos parâmetros de Stokes no formalismo matricial de Mueller. Podemos também escrever o vetor de Stokes em função dos campos elétricos através da substituição do conjunto de equações 3.28 na equação 3.36 obtendo assim:

$$S = \begin{pmatrix} E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \\ E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \\ 2E_{0x}E_{0y}\cos\delta \\ 2E_{0x}E_{0y}\sin\delta \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

Nas próximas seções são considerados os casos particulares de polarização da luz.

3.2.1.1 Luz Polarizada Horizontalmente Linear

Se considerarmos o caso que $E_y = 0$ temos que o vetor de Stokes torna-se:

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

onde $I_0 = E_{0x}^2$ que é a intensidade total.

3.2.1.2 Luz Polarizada Verticalmente Linear

Se considerarmos que $E_x = 0$ obtemos a luz polarizada verticalmente linear, assim temos que o vetor de Stokes é dado por:

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

para este caso $I_0 = E_{0y}^2$ que é a intensidade total da luz.

3.2.1.3 Luz Polarizada Linearmente à $+45^\circ$.

Para obtermos a luz polarizada linearmente a $+45^\circ$ temos que considerar que $E_0 = E_{0y} = E_{0x}$ e $\delta = 0$, obtendo:

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

sendo $I_0 = 2E_0^2$.

3.2.1.4 Luz Polarizada Linearmente à -45°

Para a luz polarizada linearmente a -45° novamente vamos considerar que $E_0 = E_{0y} = E_{0x}$ contudo neste caso $\delta = 180^\circ$, assim a equação 3.37 torna-se:

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

neste caso $I_0 = 2E_0^2$.

3.2.1.5 Luz Polarizada Circularmente à Direita.

Para obter a luz polarizada circularmente à direita iremos considerar que $E_0 = E_{0y} = E_{0x}$ e $\delta = 90^\circ$, obtendo assim:

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

onde $I_0 = 2E_0^2$.

3.2.1.6 Luz Polarizada Circularmente à Esquerda.

Para luz polarizada circularmente à esquerda consideraremos novamente que $E_0 = E_{0y} = E_{0x}$ contudo $\delta = 270^\circ$, obtendo assim:

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

sendo $I_0 = 2E_0^2$.

3.3 Formalismo matricial de Mueller

Para uma compreensão melhor do que se trata o formalismo matricial de Muller, consideremos uma luz polarizada incidente em um elemento óptico capaz de alterar o estado inicial de polarização do feixe incidente. Como o feixe incidente tem o estado de polarização descrito pelo vetor de Stokes inicial S , após a incidência no elemento óptico a luz emergente tem seu estado de polarização alterado, sendo o vetor de Stokes emergente S' . Assim, podemos expressar a interação do elemento óptico com a luz incidente, através de uma matriz de ordem 4 multiplicada pelo vetor de Stokes incidente S , resultando no vetor de Stokes da luz que emerge do elemento óptico, da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

ou em uma representação mais simples:

$$S' = M \cdot S \quad (3.45)$$

onde M representa a matriz de Mueller do elemento óptico, S o vetor de Stokes da luz incidente e S' o vetor de Stokes da luz que emerge do componente óptico. O importante a ser discutido é que cada elemento óptico possui uma matriz de Mueller específica, nas seções

seguintes serão descritas as matrizes de Mueller do polarizador e do retardador quarto de onda [7].

3.3.1 Matriz de Mueller de um polarizador

O polarizador é um componente óptico que tem como característica a capacidade de atenuar os componentes do campo elétrico da luz de maneira desigual, gerando uma luz linearmente polarizada. Consideremos um feixe incidente com componentes do campo elétrico E_x e E_y , após a incidência em um polarizador as componentes do campo elétrico do feixe emergente são E'_x e E'_y , sendo que:

$$E'_x = p_x E_x \quad (3.46a)$$

$$E'_y = p_y E_y \quad (3.46b)$$

sendo p_x e p_y são os coeficientes de atenuação em relação a cada eixo da luz incidente, onde $0 \leq p_x(p_y) \leq 1$. Para o caso de um polarizador perfeito, há somente transmissão (p_x ou $p_y = 1$) da componente em uma direção e na outra direção a componente é totalmente absorvida (p_x ou $p_y = 0$). Se observarmos a equação 3.44 e utilizarmos os conjuntos de equações 3.32 e 3.46, obtemos que:

$$M_P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_x^2 + p_y^2 & p_x^2 - p_y^2 & 0 & 0 \\ p_x^2 - p_y^2 & p_x^2 + p_y^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2p_x p_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2p_x p_y \end{pmatrix} \quad (3.47)$$

Considerando um polarizador perfeito, a luz transmitida tem componente do campo elétrico somente em um eixo, no outro toda a luz é absorvida pelo polarizador. Assim, para um polarizador com eixo de polarização horizontal temos que $p_x = 1$ e $p_y = 0$, logo a matriz 3.47 torna-se:

$$M_P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.48)$$

Para o outro caso, um polarizador vertical, temos que $p_y = 1$ e $p_x = 0$, o que resulta a partir de 3.47 na seguinte matriz:

$$M_P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

3.3.2 Matriz de Mueller de um retardador

Outro elemento óptico utilizado neste trabalho é o retardador, o retardador é um elemento óptico que altera a fase das componentes do feixe incidente de maneira desigual, gerando assim uma diferença de fase nas componentes do campo eletromagnético de um eixo em relação a outro. Considerando esta condição, temos que as componentes que emergem do retardador são dadas por:

$$E'_x = e^{+i\phi/2} E_x \quad (3.50a)$$

$$E'_y = e^{-i\phi/2} E_y \quad (3.50b)$$

onde ϕ é a fase a introduzida entre as componentes do eixo x e y.

Se substituirmos o conjunto de equações 3.50 no conjunto de equações 3.32, facilmente notamos que os parâmetros de Stokes da luz que emergem do retardador são dados por:

$$S'_0 = S_0 \quad (3.51a)$$

$$S'_1 = S_1 \quad (3.51b)$$

$$S'_2 = S_2 \cos \phi + S_3 \sin \phi \quad (3.51c)$$

$$S'_3 = -S_2 \sin \phi + S_3 \cos \phi \quad (3.51d)$$

Por meio do conjunto de equações 3.51 podemos encontrar a matriz de Muller do retardador de onda que é dada por:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \phi & \sin \phi \\ 0 & 0 & -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

Os dois casos mais comuns deste elemento óptico são retardador meia onda e o retardador quarto de onda, onde o ângulo da fase é $\phi = 180^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ respectivamente. Neste trabalho foi utilizado o retardador quarto de onda, que substituindo a fase $\phi = 90^\circ$ na matriz 3.52, obtemos:

$$M_{\lambda/4} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

3.3.3 Matriz de Mueller de um retardador rodado

Um ponto interessante a ser discutido é a alteração da matriz de Mueller de um componente óptico quando esse está rodado de um ângulo θ em relação ao eixo x e y. Esta consideração pode ser obtida através da utilização de um rotor, para isso consideraremos a figura 7.

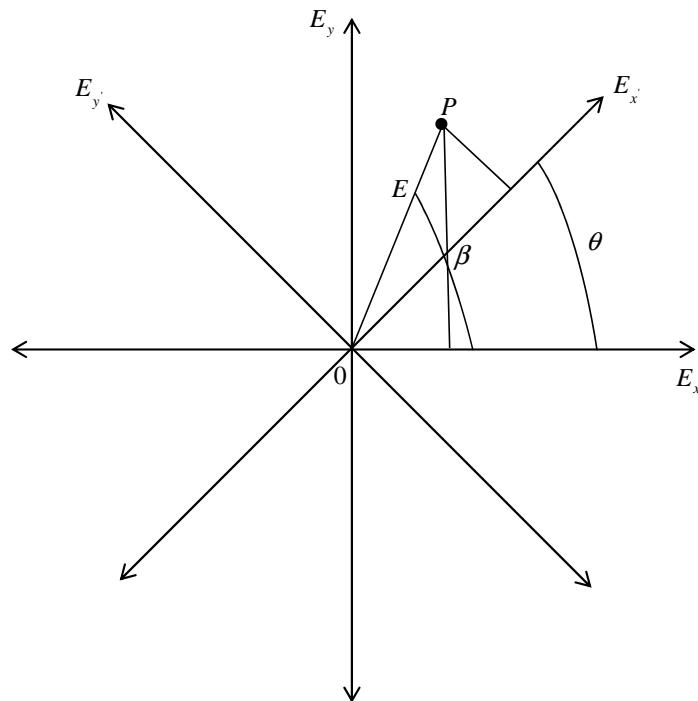


Figura 7 Rotação do campo elétrico por um rotor^[7].

onde o ângulo θ é a inclinação dos eixos rodados em relação ao sistema de coordenadas E_x e E_y e β é o ângulo entre E e E_x . Com base na figura 7 podemos construir as coordenadas dos eixos rodados, que é dado por:

$$E'_x = E \cos(\beta - \theta) \quad (3.54)$$

$$E'_y = E \sin(\beta - \theta) \quad (3.54)$$

no eixo de coordenadas originais (xy) é dado por:

$$E_x = E \cos(\beta) \quad (3.55)$$

$$E_y = E \sin(\beta) \quad (3.55)$$

Utilizando as relações trigonométricas e as equações 3.54 se obtém que:

$$E'_x = E(\cos \beta \cos \theta + \sin \beta \sin \theta) \quad (3.56)$$

$$E'_y = E(\sin \beta \cos \theta - \sin \theta \cos \beta) \quad (3.56)$$

Substituindo o conjunto de equações 3.55 em 3.56 podemos obter facilmente a relação entre os eixos rodados e não rodados:

$$E'_x = E_x \cos \theta + E_y \sin \theta \quad (3.57)$$

$$E'_y = -E_x \sin \theta + E_y \cos \theta \quad (3.57)$$

Se substituirmos o conjunto de equações 3.57 no conjunto de equações 3.32, conseguimos obter a matriz de Mueller de um rotor que é dada por:

$$M_R(2\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ 0 & -\sin(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

Para encontrarmos a matriz de um componente rodado devemos considerar um feixe incidindo em um rotor, logo temos que:

$$S' = M_R(2\theta)S \quad (3.59)$$

É importante notar que o rotor é um elemento óptico virtual. Posteriormente a luz que emerge do rotor incide no elemento óptico polarizador que está rotacionado, sendo assim:

$$S'' = MS' \quad (3.60)$$

Substituindo a equação 3.59 na equação 3.60 obtemos:

$$S'' = MM_R(2\theta)S \quad (3.61)$$

Então, devemos voltar o feixe que emerge do componente óptico polarizador aos eixos de coordenadas originais, para isso devemos aplicar o rotor no sentido anti-horário, assim temos que uma matriz de Mueller de um componente óptico rodado será dada por:

$$M_C = M_R(-2\theta)MM_R(2\theta) \quad (3.62)$$

Neste trabalho será utilizado um retardador quarto de onda rodado, se substituirmos as equações 3.53 e 3.58 na equação 3.62 obtemos que:

$$M_{\lambda/4}(2\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) & \sin(2\theta)\cos(2\theta) & -\sin(2\theta) \\ 0 & \sin(2\theta)\cos(2\theta) & \sin^2(2\theta) & \cos(2\theta) \\ 0 & \sin(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \end{pmatrix} \quad (3.63)$$

A equação 3.63 é a matriz de Mueller de um retardador quarto de onda rodado de um ângulo θ em relação aos eixos de coordenadas originais.

3.4 Elipsometria de Emissão

Alguns métodos podem ser utilizados para a determinação dos parâmetros de Stokes, contudo alguns deste possuem um *set-up* experimental muito complexo com várias fontes de erro, tais como, alinhamento dos componentes óptico^[7]. Neste trabalho é utilizada a técnica de elipsometria de emissão através de um retardador quarto de onda rodado via decomposição de Fourier^[7].

O método da elipsometria de emissão consiste na incidência da luz emitida por um composto em um retardador quarto de onda rodado e posteriormente em um polarizador linear. Considerando um feixe incidente com um vetor de Stokes geral que é dado pela

equação 3.36 interagindo com a matriz de Mueller de um retardador quarto de onda rodado que é dado pela equação 3.63 pela equação 3.45 obtemos:

$$S' = M_{\lambda/4} S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta \\ S_1 \sin 2\theta \cos 2\theta + S_2 \sin^2 2\theta + S_3 \cos 2\theta \\ S_1 \sin 2\theta - S_2 \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

Em seguida o feixe que emerge do retardador quarto de onda é transmitido através de um polarizador linear fixo na horizontal. Sendo assim o vetor de Stokes final é dado pela multiplicação da equação 3.48 com a equação 3.64 obtendo:

$$S'' = \frac{1}{2} (S_0 + S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.65)$$

A equação 3.65 pode ser reescrita através de poucas manipulações trigonométricas da seguinte forma:

$$S'' = \frac{1}{2} \left(\left(S_0 + \frac{S_1}{2} \right) + \frac{S_1}{2} \cos(4\theta) + \frac{S_2}{2} \sin(4\theta) - S_3 \sin(2\theta) \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.66)$$

Se observarmos a equação 3.65 e a equação 3.48, notamos que a intensidade do campo eletromagnético $I(\theta)$ será dado por:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} \left[\left(S_0 + \frac{S_1}{2} \right) + \frac{S_1}{2} \cos(4\theta) + \frac{S_2}{2} \sin(4\theta) - S_3 \sin(2\theta) \right] \quad (3.67)$$

Reescrevendo em termos dos parâmetros A, B, C e D obtemos:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A - B \sin(2\theta) + C \cos(4\theta) + D \sin(4\theta)] \quad (3.68)$$

onde:

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2} \quad (3.69a)$$

$$B = S_3 \quad (3.69b)$$

$$C = \frac{S_1}{2} \quad (3.69c)$$

$$D = \frac{S_2}{2} \quad (3.69d)$$

Observe que a equação 3.68 é uma série de Fourier truncada e os parâmetros A, B, C e D serão calculados de forma única. Onde os parâmetros podem ser calculados facilmente utilizando as relações de ortogonalidades ^[8] para a função $I(\theta)$, ou seja,

$$A = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\theta) d\theta \quad (3.70a)$$

$$B = \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\theta) \sin(2\theta) d\theta \quad (3.70b)$$

$$C = \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\theta) \cos(4\theta) d\theta \quad (3.70c)$$

$$D = \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\theta) \sin(4\theta) d\theta \quad (3.70d)$$

Na prática o retardador quarto de onda roda em ângulos discretos, com ângulos igualmente espaçados. Neste caso o conjunto de equações 3.70, na forma discreta, pode ser reescrito como:

$$A = \frac{2}{N} \sum_{n=1}^N I(n\theta_j) \quad (3.71a)$$

$$B = \frac{4}{N} \sum_{n=1}^N I(n\theta_j) \sin(2n\theta_j) \quad (3.71b)$$

$$C = \frac{4}{N} \sum_{n=1}^N I(n\theta_j) \cos(4n\theta_j) \quad (3.71c)$$

$$D = \frac{4}{N} \sum_{n=1}^N I(n\theta_j) \sin(4n\theta_j) \quad (3.71d)$$

onde N é o número de passos dado pelo retardador quarto de onda e θ_j é o tamanho do passo dado. Após determinar os parâmetros A, B, C e D é possível, facilmente através do conjunto de equações 3.69, determinar os parâmetros de Stokes da luz emitida a ser analisada. Se observarmos a equação 3.68 notamos que esta é composta por uma parte constante e funções senos e cossenos, assim para se compreender o número mínimo de pontos a serem medidos no experimento de elipsometria de emissão foram construídos os gráficos das funções $\sin(2\theta)$, $\cos(4\theta)$ e $\sin(4\theta)$, que são os termos presentes na equação 3.68. A figura 8 apresenta os gráficos das funções $\sin(2\theta)$, $\cos(4\theta)$ e $\sin(4\theta)$.

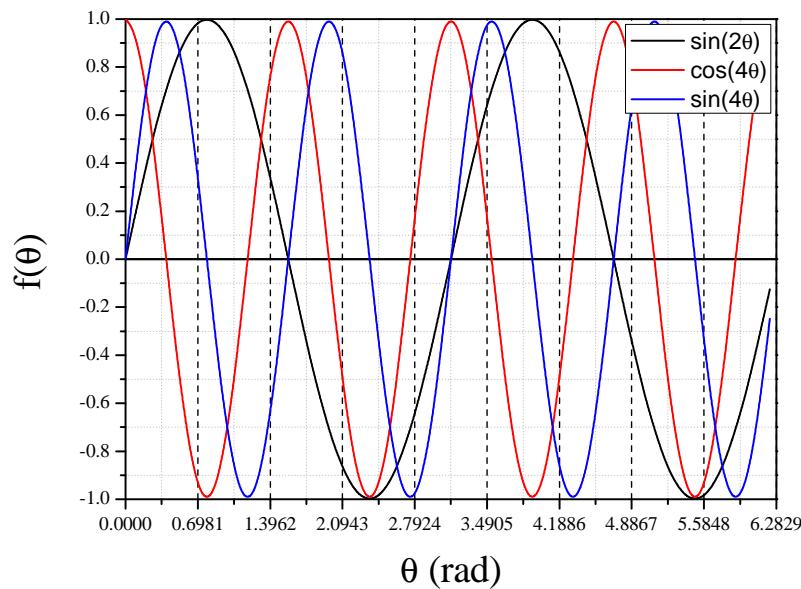


Figura 8 Gráficos das funções $\sin(2\theta)$, $\cos(4\theta)$ e $\sin(4\theta)$, as linhas pontilhadas do eixo dos radianos indicam os ângulos múltiplos de 40° .

Sabemos que as funções podem se combinar de oito maneiras distintas, devido à periodicidade das funções senos e cossenos. Sendo assim, a função $I(\theta)$ deverá ser medida em pontos que representam essas combinações possíveis. Observando a figura 8 notamos que com passos de 40° conseguimos reproduzir todas as combinações possíveis das funções que estão presente na equação 3.68. Outro ponto que deve ser medido é a intensidade no ângulo igual a 0° , onde só há a contribuição de uma das funções e consequentemente de um

parâmetro de Stokes. Assim neste trabalho as medidas de elipsometria de emissão foram realizadas utilizando $N = 9$, $\theta_j = \frac{2\pi}{9}$ e $n = 0, 1, \dots, 8$.

Podemos, através da equação da elipsometria de emissão, obter os parâmetros de Stokes e o fator de anisotropia (r). Iremos calcular o fator de anisotropia (r), para isso consideraremos que a componente y está perpendicular ao plano do referencial do laboratório e o componente x está na horizontal em relação a este referencial e temos que $E_{0x}^2 = I_{0x}$ e $E_{0x}^2 = I_{0y}$, sendo I_{0i} a intensidade do feixe na direção i . Consideremos agora que uma amostra é excitada com um feixe na direção y , temos assim $E_{0x}^2 = I_{\parallel,\perp}$ e $E_{0y}^2 = I_{\parallel,\parallel}$, onde $I_{\parallel,\perp}$ é a emissão na direção perpendicular (\perp) referente a excitação na direção paralela (\parallel). Assim podemos reescrever as duas primeiras equações do conjunto de equações 3.28 da seguinte forma:

$$S_0 = I_{\parallel,\perp} + I_{\parallel,\parallel} \quad (3.72a)$$

$$S_1 = I_{\parallel,\perp} - I_{\parallel,\parallel} \quad (3.72b)$$

Somando e subtraindo as equações 3.72a e 3.72b, respectivamente obtemos:

$$S_0 + S_1 = 2I_{\parallel,\perp} \quad (3.73a)$$

$$S_0 - S_1 = 2I_{\parallel,\parallel} \quad (3.73b)$$

Sabemos que o fator de anisotropia é convencionalmente dado por [9,10]:

$$r = \frac{I_{\parallel,\parallel} - I_{\parallel,\perp}}{I_{\parallel,\parallel} + 2I_{\parallel,\perp}} \quad (3.74)$$

e substituindo as equações 3.73.a e 3.73.b na equação 3.74 obtemos que [11]:

$$r = \frac{-2\frac{S_1}{S_0}}{3 + \frac{S_1}{S_0}} \quad (3.75)$$

Observe que os parâmetros de Stokes, além de informarem sobre o estado de polarização da luz emitida, podem ser utilizados para determinar o fator de anisotropia da amostra.

Os parâmetros de Stokes podem descrever qualquer estado de polarização da luz analisada. Em princípio, uma luz totalmente polarizada ou parcialmente polarizada pode ser descrita pelo vetor de Stokes. A questão a ser respondida é como representar uma luz parcialmente polarizada em termos dos parâmetros de Stokes. Considere então o princípio da

total independência de dois feixes de luz, ou seja, duas ondas eletromagnéticas que não apresentam correlação nas amplitudes e fases. Quanto aos parâmetros de Stokes, esta propriedade é traduzida pela soma do vetor de Stokes S_0 de cada uma, $S_i^{(1)}$ e $S_j^{(2)}$, onde i e j = 0, 1, 2 e 3, veja equação abaixo.

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_0^{(1)} \\ S_1^{(1)} \\ S_2^{(1)} \\ S_3^{(1)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} S_0^{(2)} \\ S_1^{(2)} \\ S_2^{(2)} \\ S_3^{(2)} \end{pmatrix} \quad (3.76)$$

Este resultado pode ser facilmente verificado se considerarmos que o campo elétrico total, soma dos dois campos, dado por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_1(\vec{r}_1, t) + \vec{E}_2(\vec{r}_2, t) \quad (3.77)$$

e a intensidade de luz medida em um detector:

$$I = \langle |\vec{E}_1(\vec{r}_1, t) \cdot \vec{E}_2(\vec{r}_2, t)|^2 \rangle = \langle |\vec{E}_1(\vec{r}_1, t)|^2 \rangle + \langle |\vec{E}_2(\vec{r}_2, t)|^2 \rangle + 2\vec{E}_1(\vec{r}_1, t) \cdot \vec{E}_2(\vec{r}_2, t) \quad (3.78)$$

como os campos são descorrelacionados no tempo e espaço o produto escalar cruzado $\vec{E}_1(\vec{r}_1, t) \cdot \vec{E}_2(\vec{r}_2, t)$ é nulo, princípio da independência dos feixes de luz, o que prova de forma simples a equação 3.76.

Nos comprimentos de onda onde não há intensidade do parâmetro S_0 o que pode ocorrer é o problema de inconsistência da razão 0/0, para a análise dos parâmetros de Stokes normalizados por S_0 e do grau de polarização. Então a questão que por hora fica em aberto é como resolver este problema numérico. Considere que os parâmetros de Stokes $S_i^{(1)} = S_i^{EM}$ se referem a luz emitida por um composto e $S_j^{(2)} = S_j^{BL}$ a uma linha de base, que pode ser aproximada por uma luz não polarizada, ou seja, emissão isotrópica:

$$\begin{pmatrix} S_0^{BL} \\ S_1^{BL} \\ S_2^{BL} \\ S_3^{BL} \end{pmatrix} = I_0^{BL} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.79)$$

Então, o sinal da emissão determinado pelos parâmetros de Stokes, utilizando a decomposição por Fourier e considerando a hipótese da independência dos de dois feixes, será dado por:

$$S = MS^{EM} + MS^{BL} \quad (3.80)$$

onde M é a matriz de Mueller dos componentes ópticos, quarto de onda e o polarizador linear, e S será determinado experimentalmente pela conjunto de equações 3.71 com o método de nove pontos. O vetor S^{BL} pode ser calculado a partir da subtração dos espectros da fotoluminescência de uma linha de base (BL) e S^{EM} será dado então por:

$$MS^{EM} = S - MS^{BL} \quad (3.81)$$

Por outro lado, se considerarmos que I_0^{BL} muito menor que a intensidade do sinal da luz emitida, ou seja, $S_0^{BL} \ll S_0^{EM}$, no cálculo dos parâmetros de Stokes normalizados por S_0 não teremos mais o problema da inconsistência da razão 0/0 nas regiões espetrais onde não há emissão. Esta proposição é explorada no apêndice I e verificada as mudanças em medidas realizadas com a linha de base e sem utilização de uma linha de base para o cálculo dos parâmetros de Stokes normalizados e o grau de polarização.

3.5 Fotofísica dos processos de Absorção e Emissão

Nesta seção serão discutidos os processos de absorção e emissão. Para isso iremos considerar o diagrama de Perrin-Jablonski, diagrama este que é conveniente para visualizar processos de absorção, fluorescência, fosforescência, conversões intersistemas, conversões internas, entre outros processos de transições eletrônicas [10]. A figura 9 apresenta o diagrama de Perrin-Jablonski, as transições eletrônicas e os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência em função do comprimento de onda.

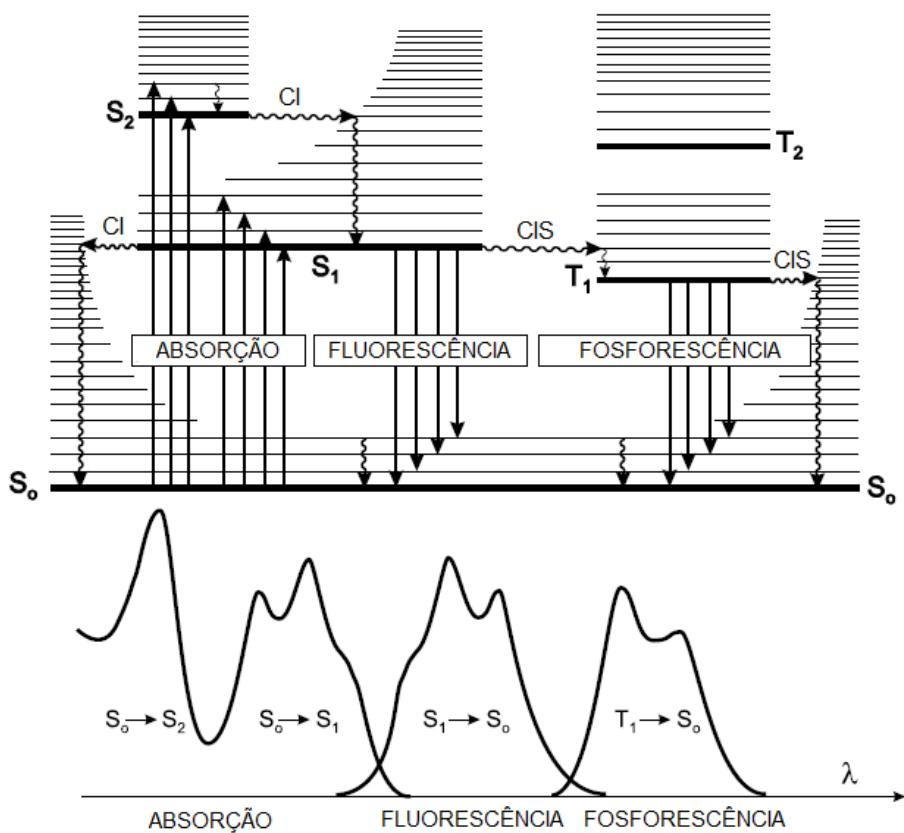


Figura 9 Diagrama de Perrin-Jablonski e posição relativa dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência ^[10], onde CI representa conversão interna e CIS representa cruzamento intersistema.

Neste trabalho serão discutidos apenas os processos de absorção e emissão radiativa. Temos que para uma molécula o estado eletrônico fundamental é dado por um estado singuleto S₀, onde os elétrons tem o spin opostos. A absorção de um fóton excita um elétron, promovendo-o do estado fundamental singuleto S₀ para um estado singuleto excitado denominado S_n (S₁, S₂, S₃, ...) ^[10]. O elétron excitado pode transicionar para um estado excitado tripleno T_n (T₁, T₂, T₃, ...) que ocorre devido a processos de conversão intersistemas (CIS). O processo de absorção é extremamente rápido ($\approx 10^{-15}s$) em relação a outras transições eletrônicas. Através do diagrama de Perrin-Jablonski podemos observar que a absorção ocorre transicionando um elétron do estado fundamental singuleto S₀ para um estado singuleto excitado S_n (S₁, S₂, S₃, ...), os processos de relaxação vibracional atuam nos portadores que foram excitados, levando esses portadores para os estados singuletos excitados de mais baixa energia S₁ ou S₂ ^[10]. Esses processos de relaxação interna com a mesma multiplicidade de spin, recebem o nome de conversão interna (CI) e não são processos

radiativos. Quando os portadores atingem o estado de menor energia do estado singuleto excitado é possível ocorrer a transição do estado S_1 para o estado fundamental S_0 via processo radiativo onde ocorre a emissão de um fóton, sendo a fluorescência ($\sim 10^{-12}s - 10^{-9}s$). É possível também que o portador por cruzamento intersistemas (CSI) vá para um estado triplexo excitado T_1 e a emissão de um fóton ocorra ($\sim 10^{-6}s - 1s$), neste caso o processo é chamado de fosforescência. Outra possibilidade é que ocorra a transição entre o estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 por processos não radiativos, via multifôtons (CI). Note que as emissões radiativas da fluorescência e da fosforescência têm tempos de vida diferentes do estado excitado, para o caso da fluorescência o tempo de vida do estado é de 10^{-12} a 10^{-9} s, contudo para fosforescência o estado excitado tem um tempo de vida maior sendo de 10^{-6} a 1 s^[10]. Observe que a figura 9 apresenta os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência em função do comprimento de onda, note que a fluorescência é deslocada para maiores comprimentos de onda (menores energia) em relação à absorção, e a fosforescência é deslocada para maiores comprimentos de onda em relação à fluorescência.

3.6 Fotoseletividade da excitação com a polarização

Sabemos que a luz é uma onda eletromagnética e, então, é constituída de um campo elétrico **E** e um campo magnético **B**, perpendiculares um em relação ao outro e perpendiculares em relação a direção de propagação \vec{k} . Para a luz natural, esses campos não possuem uma orientação preferencial, contudo, uma luz pode ser polarizada linearmente, neste caso o campo elétrico oscila em um eixo preferencial^[10].

Cromóforos absorvem luz ao longo de uma direção preferencial, que é definida pelo momento de transição eletrônico dado na aproximação de dipolo elétrico pelo elemento de matriz $\langle i | \vec{\mu} | f \rangle$, onde i e f denominam os estados inicial e final, respectivamente e $\vec{\mu} = \vec{\mu}_e$ é o momento de dipolo permanente do cromóforo^[10]. O momento de transição de absorção é um vetor em um sistema de coordenadas definido pela localização do núcleo dos átomos de uma molécula. Sendo assim, as moléculas absorvem preferencialmente uma luz polarizada com eixo de polarização paralelo ao seu momento de transição e a probabilidade de excitar uma molécula é proporcional ao quadrado do produto escalar $\vec{\mu} \cdot \vec{E}$, ou seja, proporcional a $\cos^2 \theta_A$, onde θ_A é o ângulo entre momento de transição eletrônico $\vec{\mu}$ e o vetor campo elétrico da luz incidente \vec{E} .

Esse fato é importante devido a amostra ser composta por vários domínios cristalinos, como verificado na literatura ^[6], os quais podem ter orientações diferentes uns dos outros. Assim se excitarmos a amostra com uma luz circularmente polarizada, observaremos a emissão dos cromóforos orientados em todas as direções, logo, a luz emitida é despolarizada, assim não podendo fazer uma análise da mudança da orientação dos cromóforos durante a mudança de fase. Por isso, a fotoselatividade é importante nesse trabalho, para garantir que os cromóforos excitados estão orientados em uma direção preferencial.

CAPÍTULO IV

Transições de Fase

Termodinamicamente um sistema pode ser classificado em diferentes fases, fases essas que mudam drasticamente as características macroscópicas do sistema. Geralmente, as fases à temperaturas mais baixas apresentam um ordenamento maior, isso ocorre devido as forças de coesão dos átomos serem maiores que os processos térmicos e permitindo aos átomos se reorganizarem em estados mais ordenados^[12].

As transições de fase tem sido fonte de estudos ao longo da historia até os períodos atuais, sendo um campo de pesquisa com muitos problemas não resolvidos e que pode classificar as diferentes propriedades da matéria. As transições de fase são caracterizadas por mudanças abruptas, descontinuidades e fortes flutuações das características do sistema^[5]. Nesta seção serão discutidas as transições de fase e a classificação, de modo geral, a partir dos parâmetros termodinâmicos.

4.1 Classificação das transições de fase

O primeiro ponto para a compreensão dos processos de transição de fase é observar que durante esse processo duas ou mais fases podem coexistir em equilíbrio^[12]. A condição para a coexistência das fases é quando o potencial químico das fases tornam-se iguais para uma temperatura T e uma variável intensiva Y. Para uma dada fase temos que o potencial químico associado é dado por uma função $\mu_j = (Y, T)$ que depende apenas de variáveis independentes e intensivas. Assim, como durante uma transição de fase há a coexistência de fases, vamos considerar a fase I e II, temos que os potenciais químicos μ^I e μ^{II} para um valor fixo de Y e T são iguais, logo:

$$\mu^I(Y, T) = \mu^{II}(Y, T) \quad (4.1)$$

Como a transição de fase está relacionada ao equilíbrio do potencial químico, esta então pode ser relacionada com a energia livre de Gibbs. A equação da energia livre de Gibbs em um sistema com l tipos de moléculas é dada por:

$$G = \sum_{j=1}^l n_j \mu_j \quad (4.2)$$

onde n_j é o número de moles das moléculas j e μ_j é o potencial químico. Para processos com Y e T constantes, a energia livre de Gibbs pode ser reescrita da seguinte forma:

$$[dG]_{Y,T} = \sum_{j=1}^l \mu_j dn_j \quad (4.3)$$

Para processos em que as variáveis Y e T são constantes, a mudança na energia livre de Gibbs pode ser escrita pela seguinte derivada:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{Y,T\{n_{i \neq j}\}} \quad (4.4)$$

E então a energia livre de Gibbs tem o mesmo valor para cada fase durante a transição de fase. E podemos utilizar a equação 4.4 tal que a variável extensiva X é dada por:

$$X = - \left(\frac{\partial G}{\partial Y} \right)_{T\{n_j\}} \quad (4.5)$$

e a entropia S , neste contexto, por:

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{Y\{n_j\}} \quad (4.6)$$

O comportamento dessas derivadas é usado para classificar as transições de fase, se as derivadas do conjunto de equações 4.5 são descontínuas em um ponto, temos que a variável extensiva X e a entropia S têm valores distintos em cada fase e então essa transição de fase é chamada de primeira ordem. Observe que a ordem da derivada classifica a transição de fase que ocorre no sistema, se as derivadas do conjunto de equações 4.5 forem contínuas, então teremos derivadas de ordem maiores descontínuas e transição de fase será chamada de n -ésima ordem^[12].

Como a energia livre de Gibbs é a mesma para ambas as fases durante a transição, a equação fundamental $H = G + TS$ pode ser reescrita como:

$$\Delta H = H_I - H_{II} = T\Delta S \quad (4.7)$$

onde H é a entalpia de cada fase indicada pelo índice. Na transição de fase de primeira ordem a diferença da entalpia é chamada de calor latente^[12].

Para uma transição de fase continua, a energia livre de Gibbs é continua, mas seu comportamento pode mudar rapidamente e isso leva a um pico na capacidade calorífica no ponto de transição. Por isto, as técnicas experimentais mais utilizadas para determinar a temperatura de transição de fase de um sistema são medidas de calorimetria, tal como a DSC.

4.2 Transição de fase em cristais líquidos

Os cristais líquidos apresentam diversas mesofases e a transição de fase entre elas leva a quebra de simetria. Com o aumento de temperatura o que ocorre é a transição de uma fase de estados mais ordenados para fases mais desordenadas. As transições das mesofases dos cristais líquidos são fracamente descontínuas ou contínuas^[5].

Para explicar as transições de fase entre as mesofases é importante observar alguma mudança significativa durante o processo de transição de fase. Para transições do tipo nemática-isotrópica a teoria de Landau-de Gennes apresenta boa descrição, para isso é definido o parâmetro de ordem que considera a quebra da ordem do sistema para a verificação dessa transição de fase. Contudo, para as diferentes transições das mesofases existentes nos cristais líquidos a teoria de Landau-de Gennes não é usual, sendo necessário utilizar diferentes teorias para explicar cada transição de fase, teorias essas que não serão discutidas nesse trabalho sendo encontradas na literatura^[5]. O que é importante observar é que em cada fase líquido-cristalina as características do sistema são alteradas, tornando possível medir as temperaturas de transição de fase por diversos parâmetros, tais como entalpia, textura, etc. O que ocorre é que se há mudanças abruptas nos parâmetros, temos que as transições de fase são de primeira ordem, por exemplo, para a transição de fase nemática-isotrópica é observado que o ordenamento molecular diminui abruptamente, outra transição de fase presente nos sistemas líquido-cristalinos é a transição entre a mesofase esmética C e esmética A que é contínua^[5,13]. Neste contexto, nesse trabalho consideramos que durante o processo de transição de fase a variável extensiva será a mudança no ordenamento molecular do sistema alterando, assim, o estado de polarização da luz emitida pelo composto, já que pode ser diretamente relacionado com o momento de dipolo de transição eletrônico da molécula, como explicado na seção 3.6.

CAPÍTULO V

Materiais e Métodos

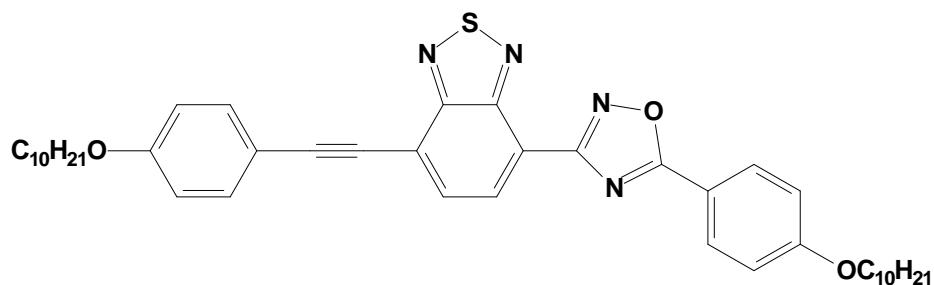
Esse capítulo é destinado a apresentação dos materiais utilizados neste trabalho juntamente com as técnicas experimentais utilizadas.

5.1 Material

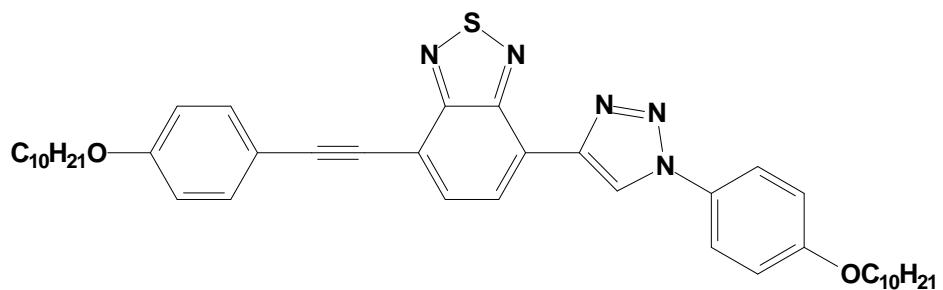
Neste trabalho foram estudadas as mudanças de fase de cinco cristais líquidos. As amostras de cristais líquidos possuem mais de uma mesofase, o que, para nossa análise, é importante uma vez que o intuito deste trabalho é verificar a aplicação da técnica de elipsometria de emissão para constatação de diferentes mesofases.

Os dois primeiros cristais líquidos estudados são o 4-(1-(4-(deciloxi)-fenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il-7-((4-(deciloxi)-fenil)-etinil)-benzo[C][1,2,5]tiadiazole (CL1) e o 4,7-bis((3-(4-deciloxi) fenil) isoxazol-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazole (CL2). Estes são moléculas assimétricas com cadeias alifáticas cabeça-calda. Esses cristais líquidos já foram analisados utilizando outros métodos para o estudo das mesofases, tal como a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) que mostra a presença das mesofases nemática e esmética C, durante o processo de transição de fase entre as fases sólido cristalino e líquido isotrópico^[14]. A figura 10 mostra a estrutura química dos compostos CL1 e CL2.

(a)

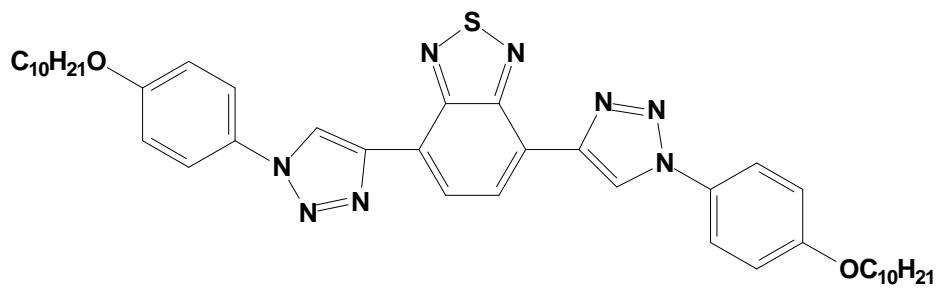


(b)

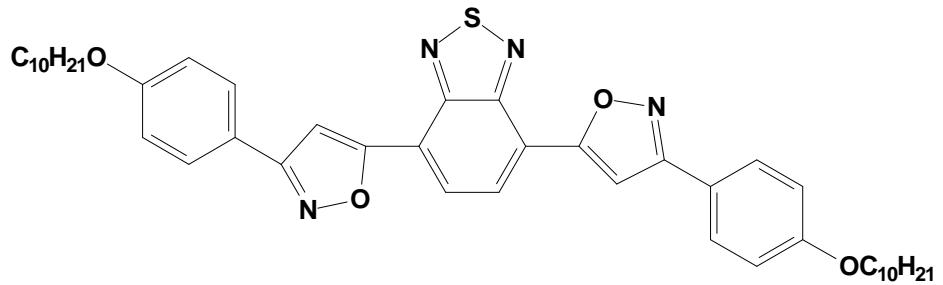
**Figura 10** Estrutura química do cristal líquido CL1(a) e CL2(b).

Os outros dois compostos utilizados neste trabalho contem duas cadeias alifáticas terminais e são muito similares, tendo como diferença os heterociclos que formam as moléculas. Os cristais líquidos 4,7-bis((1-(4-decioloxifenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazole (CL3) e 4,7-bis((5-(4-decioloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-3-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazole (CL4). Como encontrado na literatura os compostos possuem mesofases esmética A e esmética C, quando feita análise da transição de fase por técnica de DSC^[14]. A figura 11 apresenta a estrutura química dos compostos CL3 e CL4.

(a)



(b)

**Figura 11** Estrutura química do cristal líquido CL3(a) e CL4(b).

O último composto utilizado neste trabalho é o 4,7-bis(2-(4-(decíloxi)-fenil)-etinil)-[2,1,3]-benzotiadiazole (CL5), o composto apresenta durante a transição de fase do estado sólido cristalina para o líquido isotrópico duas mesofases, sendo essas a esmética C e a nemática quando a análise é realizada por DSC^[15]. A figura 12 apresenta a estrutura química do composto CL5.

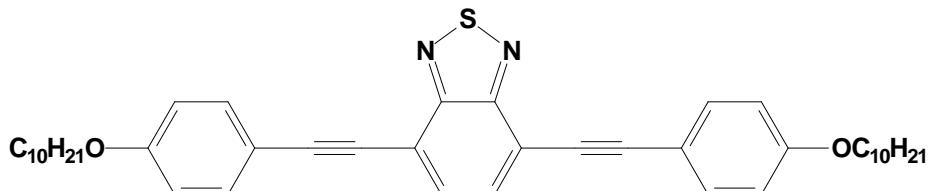


Figura 12 Estrutura química do cristal líquido CL5.

Como citado anteriormente todos os compostos já foram anteriormente caracterizados pela técnica DSC como encontrado na literatura e as temperaturas de transição de fase são descritas na tabela 1.

Tabela 1: Temperaturas de transição de fase (°C) dos cristais líquidos CL1, CL2, CL3, CL4 e CL5.

Amostras								
CL1	<i>Cr</i>	→	101,0	→	<i>SmC</i>	→	119,5	→
CL2	<i>I</i>	→	188,8	→	<i>N</i>	→	178,6	→
CL3	<i>Cr</i>	→	187,0	→	<i>SmC</i>	→	203,0	→
CL4	<i>Cr</i>	→	208,0	→	<i>SmC</i>	→	Aus.	→
CL5	<i>Cr</i>	→	90,2	→	<i>Cr'</i>	→	126,2	→
					<i>SmC</i>	→	130,6	→
					<i>N</i>	→	158,9	→
					<i>I</i>			

Fases: Cr (Cr')= Sólido cristalino; SmC=Esmética C; SmA=Esmética A; N=Nemático e I=Líquido Isotrópico.

Observe que todas as moléculas utilizadas são fotoluminescente, o que é essencial para o desenvolvimento do trabalho já que o mesmo tem como proposta à aplicação da técnica de elipsometria de emissão para a verificação das mesofases líquido-cristalinas.

5.2 Amostras

As amostras foram preparadas inserindo os compostos por capilaridade nas células de cristal líquido (CLC), as células são constituídas de duas lâminas de BK7 retangulares, as

amostras são seladas. A preparação das amostras foi realizada em colaboração com o professor Dr. Ivan Helmuth Bechtold do departamento de física da Universidade Federal de Santa Catarina.

5.3 Técnicas Espectroscópicas

As propriedades ópticas das amostras foram analisadas através das seguintes técnicas de espectroscopia: absorção óptica, fotoluminescência e elipsometria de emissão com a variação de temperatura.

5.3.1 Absorção Óptica

A medida de absorção óptica é uma técnica espectroscópica na qual é possível verificar a variação de intensidade da luz transmitida através de uma amostra. A medida consiste na incidência de uma luz com intensidade I_0 na amostra, essa por sua vez provoca uma variação na intensidade da luz, essa variação é descrita pela Lei de Beer e é proporcional ao coeficiente de absorção do material (α) e o caminho óptico da amostra (l), como mostrado na equação 4.1.

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (4.1)$$

As medidas de absorção óptica foram realizadas utilizando a luz de uma lâmpada de deutério-tungstênio, modelo DT-mini da Ocean Optics, a luz da lâmpada foi colimada por um conjunto de lentes e após ser transmitida pela amostra foi detectada utilizando um espetrômetro portátil Ocean Optics USB2000.

5.3.2 Fotoluminescência

Uma das técnicas espectroscópicas utilizada para a análise das amostras foi a de fotoluminescência, esse processo é a emissão de radiação eletromagnética ocasionada pelo decaimento de um elétron do estado excitado para o estado fundamental após ter sido excitada por um fóton. As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando um laser de íon de Argônio da Coherent modelo Innova 70C com o comprimento de onda de 457nm. O *set-up* utilizado está representado na figura 13 e consiste em uma fonte de luz que excita a amostra, a luz emitida pela amostra é colimada por um conjunto de lentes e, posteriormente, detectada por um espetrômetro portátil Ocean Optics modelo USB 4000.

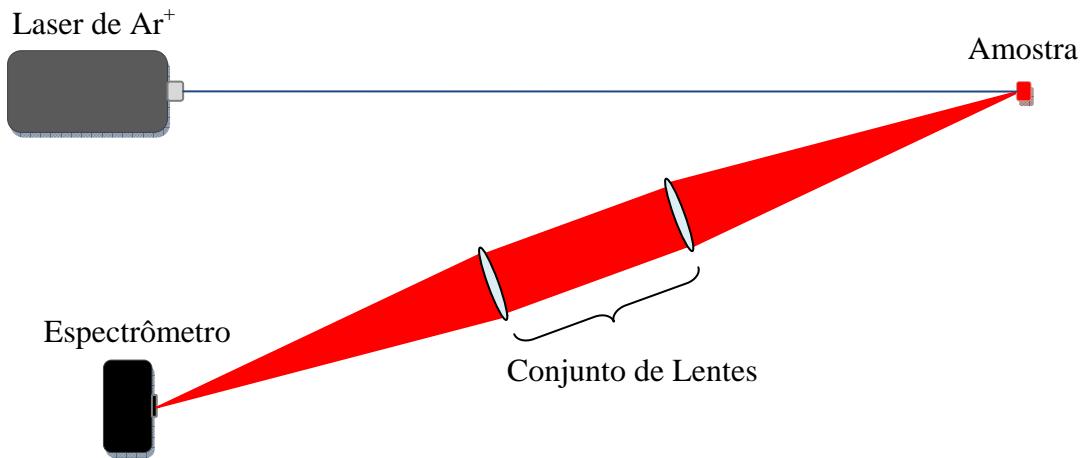


Figura 13 Set-up experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência.

5.3.3 Elipsometria de emissão

A medida de elipsometria de emissão é um experimento que nos permite calcular os parâmetros de Stokes, definindo assim o estado de polarização da luz emitida pelo composto. A medida de elipsometria foi realizada utilizando um laser de íon de Argônio da Coherent modelo Innova 70C como fonte de luz no comprimento de onda de 457nm e polarização linearmente vertical, a luz emitida pela amostra foi colimada por um conjunto de lentes e posteriormente incide em uma placa retardadora quarto de onda e um polarizador horizontal. A placa retardadora de quarto de onda é rotacionada em torno do eixo propagação da luz de 0° à 320° (ângulo formando em relação ao eixo vertical no referencial do laboratório), em passos de 40° . Medindo a intensidade da luz nesses ângulos podemos então determinar os parâmetros A, B, C e D e consequentemente os parâmetros de Stokes. A amostra foi colocada em um sistema de aquecimento nos permitindo assim variar a temperatura das amostras, realizando a medida de elipsometria de emissão nas diferentes mesofases do composto, a fim de verificar a mudança no estado de polarização da luz emitida pela amostra quando essa muda de mesofase. Como as amostras serão submetidas ao aumento de temperatura, o set-up será montado na vertical, para que a amostra esteja com o plano paralelo ao plano do laboratório, essa medida foi tomada com o intuito de evitar o “escorrimento” do composto dentro da célula de cristal líquido. Na figura 14 temos uma foto do set-up experimental utilizado para realização das medidas de elipsometria de emissão com o controle de temperatura.

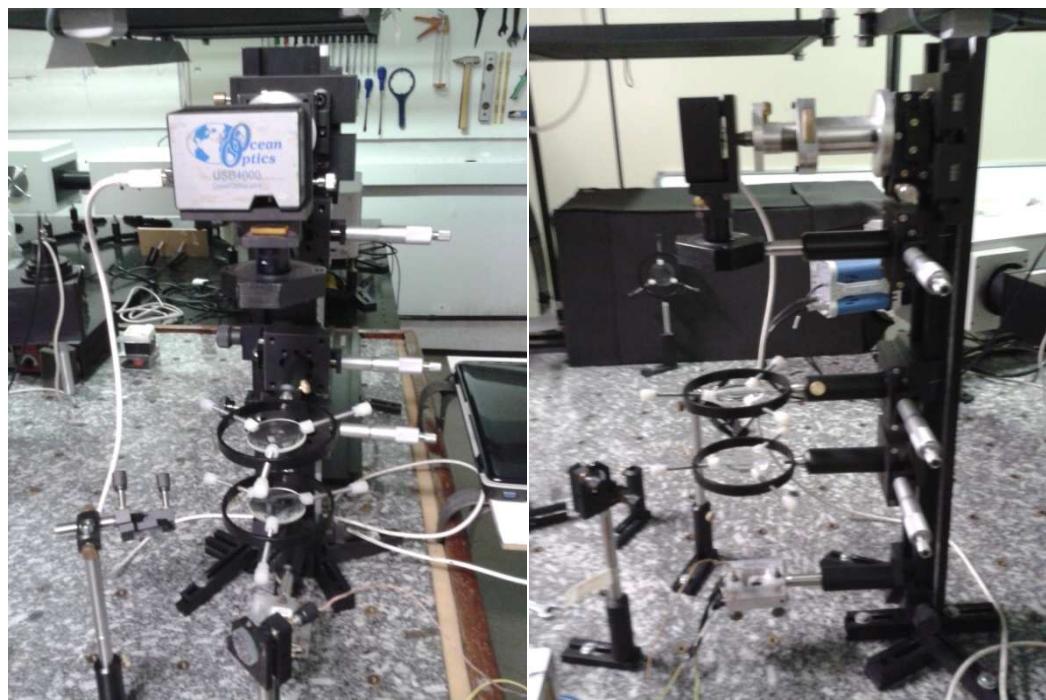


Figura 14 Set-up experimental utilizado nas medidas de elipsometria de emissão.

CAPÍTULO VI

Resultados e Análise dos dados

6.1 Elipsometria de Emissão

Primeiramente foi realizado um experimento para comprovar a eficiência das medidas de elipsometria utilizando apenas nove pontos. O experimento foi realizado com a análise da luz polarizada linearmente vertical (PVL), polarizada circular à direita (PCD) e à esquerda (PCE) de um laser de íon de Argônio da Coherent modelo Innova 70C com o comprimento de onda de 514nm. A metodologia utilizada para esta medida foi a mesma do item 4.3.3, contudo, a luz foi detectada pelo monocromador iHR550 da Horiba Jobin Yvon. A figura 15 apresenta os parâmetros de Stokes (eq. 3.69) normalizados pela intensidade total (S_0) para a luz polarizada verticalmente linear. Para uma melhor análise os parâmetros de Stokes e o grau de polarização no comprimento de onda de 514,6 foram dispostos na tabela 2 para as três polarizações propostas para o estudo.

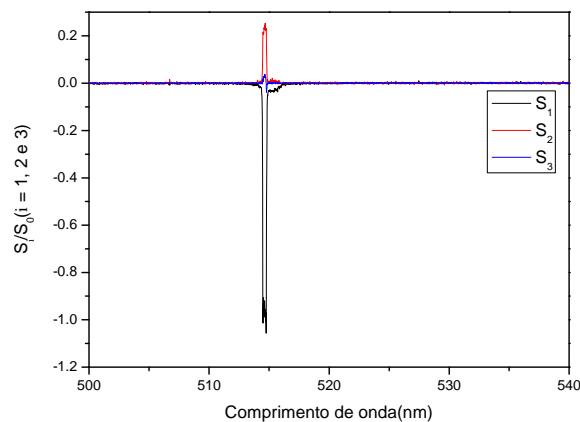


Figura 15 Parâmetros de Stokes normalizados ($S_i/S_0; i = 1, 2 \text{ e } 3$) da medida de elipsometria de emissão realizada com luz polarizada linear na direção vertical.

Tabela 2: Parâmetros de Stokes normalizados (eq. 3.69) e o grau de polarização (eq. 3.35) da medida de elipsometria de emissão realizada com luz PVL, PCD e PCE.

$\lambda=514,6\text{nm}$	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	P
PVL	-0,96	0,22	0,02	0,99
PCD	0,07	-0,20	0,76	0,79
PCE	0,06	0,14	-0,74	0,75

Através da tabela 2 notamos que quando incidimos uma luz polarizada verticalmente linear obtemos um alto valor de S_1/S_0 com sinal negativo indicando que a maior parte da luz incidente é polarizada linearmente vertical. Uma menor porcentagem de luz polarizada linear à $+45^\circ$, também é verificada por meio do parâmetro S_2/S_0 . Observamos também que quando a luz incidente tem sua polarização circular à direita ou à esquerda obtemos um maior valor do parâmetro S_3/S_0 com sinal positivo e negativo, respectivamente, comprovando que a luz incidente é polarizada circular à direita ou esquerda. Nestas condições há uma pequena parcela de luz polarizada linear à $\mp 45^\circ$. Os dados mostraram que a polarização da luz analisada não é 100% no estado pretendido, isto pode ser explicado pela dificuldade de alinhamento do sistema óptico, ou seja, espelhos, polaroides e a lâmina quarto de onda. Entretanto, as medidas realizadas confirmaram a eficácia da nova metodologia utilizando apenas nove pontos, minimizando o número de medidas realizadas. Este fator é importante quando tratamos de amostras que fotodegradam rapidamente, por exemplo. Um detalhe a ser observado antes da realização das medidas é a simetria da curva de elipsometria, isso deve ser feito utilizando dois ângulos distintos com diferença de 180° , nesse caso a intensidade dos pontos deve ser a mesma, pois a curva de elipsometria de emissão tem periodicidade de 180° . O cálculo dos parâmetros de Stokes pode ser realizado em função de cada comprimento de onda, o que nos permite obter o espectro real de emissão da amostra através do parâmetro S_0 independentemente dos elementos ópticos utilizados.

6.2 Medidas de Transição de fase dos CLs

Após a verificação da eficácia da técnica de elipsometria de emissão utilizando nove pontos, foram realizadas medidas de absorção óptica na região do ultravioleta-visível e fotoluminescência com as amostras CL1 a CL5. A figura 16 apresenta os espectros de absorção óptica (Fig. 16a) e fotoluminescência (Fig. 16b) das amostras CL1 a CL5.

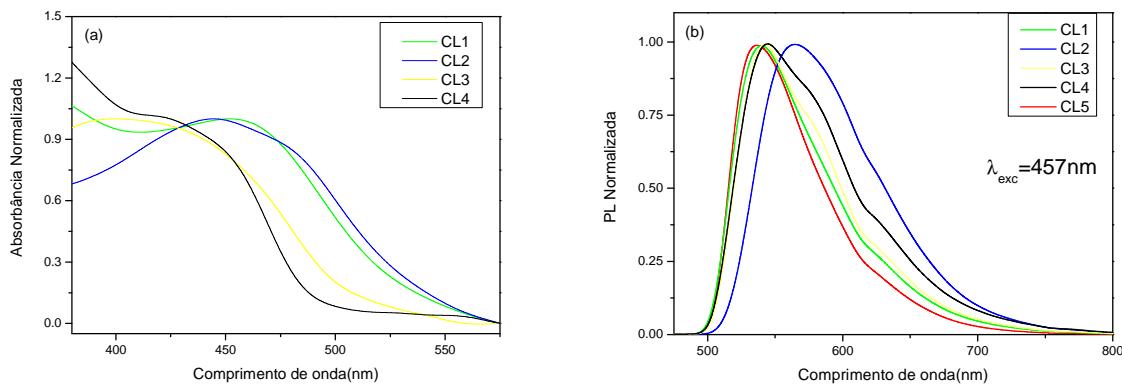


Figura 16.(a)Espectros de absorção óptica das amostras e (b)espectros de fotoluminescência das amostras CL1 a CL5.

Os espectros de absorção das amostras CL1-CL4 apresentaram o máximo entre 400-455nm (transições $\pi \rightarrow \pi^*$), que é característica de cada composto conforme descritos na literatura^[14]. Entretanto, para a amostra CL5 não foi possível realizar a medida de absorção devido a sua espessura. Os espectros de PL foram obtidos com excitação em 457nm e são característicos de cada composto como descritos na literatura^[14,15].

As amostras foram submetidas a medidas de elipsometria de emissão em função da temperatura a fim de verificar as temperaturas de transição de fase por meio da mudança no estado de polarização da luz emitida. A medida foi realizada com o comprimento de onda de 457nm e polarização linearmente vertical. O estado de polarização da luz de excitação utilizada é de fundamental importância para a realização das medidas, pois, pela polarização de excitação é possível selecionar os domínios cristalinos orientados em uma direção preferencial e verificar a mudança ocorrida nesses domínios durante a transição de fase. O comprimento de onda analisado nas medidas de elipsometria de emissão foi o comprimento de onda do máximo da banda de emissão de cada amostra CL1-CL5. A análise em outros comprimentos de onda dos parâmetros de Stokes foi realizada para todas as amostras, obtendo resultados similares ao apresentado no Anexo II para a amostra CL5, onde não há mudanças

significativas dos parâmetros de Stokes no *range* de emissão. É interessante observar que o parâmetro S_0 é a intensidade total da luz emitida pela amostra, sendo assim, se analisarmos o S_0 em função do comprimento de onda, temos o espectro real emitido pela amostra sem a influência dos componentes ópticos utilizados no aparato experimental para a medida, essa consideração é realizada no anexo III para a amostra CL3. A figura 17 apresenta os parâmetros de Stokes normalizados por S_0 e o grau de polarização da amostra CL1.

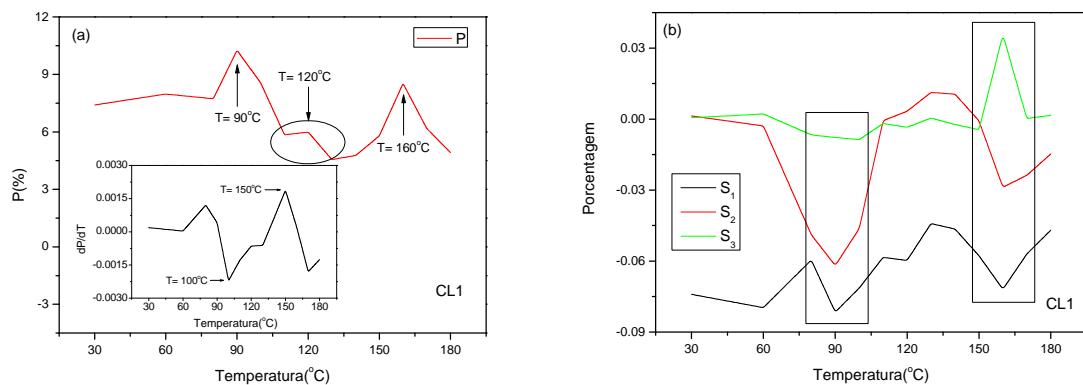


Figura 17.(a)Grau de polarização da amostra CL1 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. **(b)**Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL1.

Na figura 17.a podemos observar que quando a temperatura da amostra CL1 aumenta de 30 $^{\circ}$ a 80 $^{\circ}$ o grau de polarização da luz emitida é aproximadamente constante ($\sim 7.5\%$), o que é esperado já que amostra não apresenta transição de fase nessa faixa de temperatura. Quando a temperatura da amostra atinge 90 $^{\circ}\text{C}$ o grau de polarização da amostra aumenta significativamente ($\sim 11\%$), principalmente devido ao aumento do parâmetro S_2 , com o sinal negativo, que é observado na figura 17.b. O aumento do parâmetro S_2 ocorre a partir de 80 $^{\circ}\text{C}$ e tem o seu máximo quando a amostra atinge 90 $^{\circ}\text{C}$ e a 100 $^{\circ}\text{C}$ seu valor diminui, tornando-se nulo ao atingir 110 $^{\circ}\text{C}$. Como verificado na literatura ^[6] essa mudança ocorre devido a transição de fase entre o estado sólido cristalino e a mesofase esmética C, que no caso desse cristal líquido ocorre numa faixa de temperatura larga, ou seja, de 80 $^{\circ}\text{C}$ a 110 $^{\circ}\text{C}$. A derivada do grau de polarização, detalhe da figura 17.a, em função da temperatura apresenta um mínimo em 100 $^{\circ}\text{C}$, temperatura essa onde ocorre a transição da fase sólido cristalino para a mesofase esmética C ^[6]. O cristal líquido CL1 apresenta também a transição de fase da

mesofase esmética C para a mesofase nemática. Pela análise do grau de polarização foi possível verificar que esse parâmetro diminui quando a amostra atinge a temperatura de 120°, essa mudança ocorre devido a transição da mesofase esmética C para a mesofase nemática, como descrito na literatura, essa transição ocorre em 119,5°C^[6]. Ainda pela figura 17.a, através da derivada do grau de polarização em função da temperatura notamos que em 150°C temos uma transição de fase, essa está relacionada entre a mesofase nemática e a fase líquido isotrópica. Na literatura é verificado que essa temperatura de transição é em 146°C, mostrando que pela técnica de elipsometria de emissão é possível verificar a temperatura de transição de fase com uma concordância razoável com medidas de DSC descrita por Juliana Eccher^[6].

Para essa amostra foi também verificado o comportamento da elipsidade da luz emitida (χ) (eq. 3.34) e o ângulo de rotação da elipse da luz emitida (ψ) (eq. 3.33) em função da temperatura da amostra. A figura 18 apresenta a elipsidade da luz emitida (figura 18.a) e o ângulo de rotação da elipse (figura 18.b) da luz emitida em função da temperatura da amostra CL1.

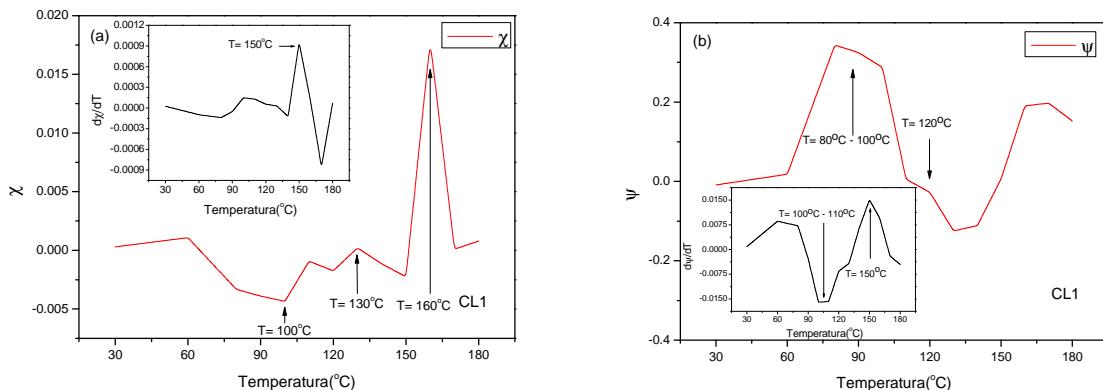


Figura 18.(a)Elipsidade da luz emitida pela amostra CL1 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. **(b)**Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL1 e no detalhe a derivada do ângulo.

A partir da figura 18.a podemos verificar como a elipsidade da luz emitida varia em função da temperatura ambiente a 180°C. Observamos que quando a amostra atinge 100°C a elipsidade da luz emitida apresenta uma mudança, essa mudança está relacionada com a transição de fase sólido cristalina e a mesofase esmética C. Foi possível observar também dois picos na elipsidade da luz emitida que estão relacionados a transições de fase: (i) a temperatura de 130°C está relacionado com a transição de fase da mesofase esmética C para a mesofase nemática e (ii) a temperatura de 160°C o pico está relacionado a transição de fase da

mesofase nemática para a fase líquido isotrópica. As temperaturas de transição de fase encontrada estão em boa concordância com as observadas via de DSC na literatura^[6]. Com base na figura 18.b podemos verificar que a derivada em função da temperatura do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida apresenta uma transição de fase entre 100°C e 110°C, sendo relacionada a mudança de fase da fase sólido cristalina para a mesofase esmética C^[6]. Outra transição de fase observada em 150°C, ocorre devido a transição de fase da mesofase nemática para a fase líquido isotrópica, o que esta novamente em acordo com a literatura, onde essa transição de fase ocorre em 146°C quando definida pela técnica de DSC^[6].

A amostra CL2 foi submetida a medida de elipsometria de emissão em função da temperatura, a figura 19 apresenta o grau de polarização (figura 19.a) e os parâmetros de Stokes normalizados por S_0 (figura 19.b) em função da temperatura da amostra CL2, de 30°C a 180°C.

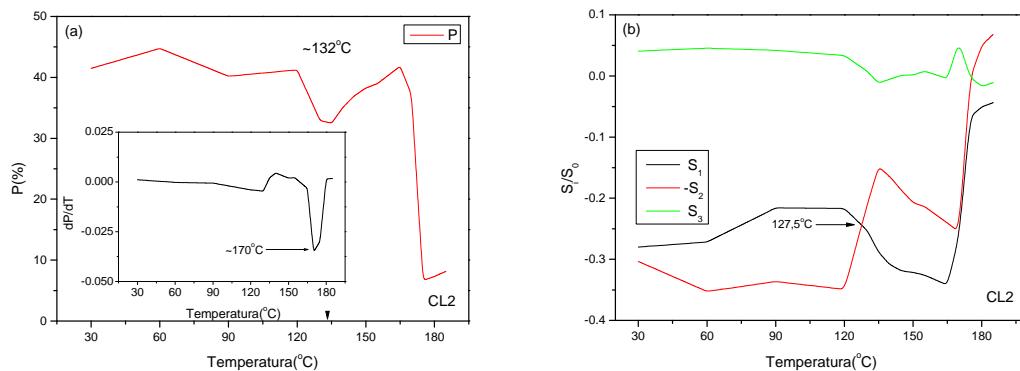


Figura 19.(a)Grau de polarização da amostra CL2 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. **(b)**Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura CL2. Obs.: O sinal de S_2 foi invertido para melhor visualização.

Através da figura 19.a podemos obsevar que quando a temperatura da amostra aumenta de 30°C a 120°C o grau de polarização da luz emitida pela amostra permanece praticamente constante (~42%), esse fato é devido a amostra não apresentar transições de fase nessa faixa de temperatura. Quando a temperatura da amostra atinge 132°C o grau de polarização diminui significativamente (~32%), esse resultado é devido a transição de fase entre o estado sólido cristalino e a mesofase esmética C. Observe na figura 19.b que a mudança do grau de polarização ocorre simultaneamente com a mudança do estado de

polarização da luz, sendo que antes da amostra estar a 127°C a luz emitida é principalmente polarizada linearmente a +45° (o sinal do parâmetro S_2 foi invertido para melhor visualização). Acima dessa temperatura a luz emitida é principalmente polarizada linearmente vertical, o que é observado pelo valor do parâmetro S_1 com o sinal negativo. Além disso, pela figura 19.a (detalhe), o cálculo da derivada do grau de polarização em função da temperatura verifica uma transição de fase em 170°C, transição essa entre a mesofase nemática e a fase líquido isotrópica, o que pode ser notado pelo decréscimo do grau de polarização. Sabemos que o estado de polarização da luz emitida está relacionado com a orientação das moléculas e que a luz emitida por um sistema isotrópico é despolarizada. Entretanto, observa-se ainda apresentar um grau de polarização diferente de zero, isso ocorre devido a fonte de luz de excitação ser polarizada linearmente vertical e os processos de emissão serem mais rápidos que os processos de transição de fase. As temperaturas de transição de fases para este sistema citadas na literatura são para medidas realizadas apenas resfriando o sistema, onde a temperatura de transição da mesofase nemática para a fase líquido isotrópica é de 188°C, obtemos assim uma razoável concordância, uma vez que as temperaturas de transição de fase para as medidas aquecendo e resfriando a amostra são diferentes^[6,14] e chegam a variações de 30°C.

Foram verificadas também as mudanças na elipsidade e no ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura, utilizando os parâmetros de Stokes da figura 19.b. A figura 20 apresenta a elipsidade da luz emitida (figura 20.a) e o ângulo de rotação da elipse (figura 20.b) da luz emitida em função da temperatura da amostra CL2.

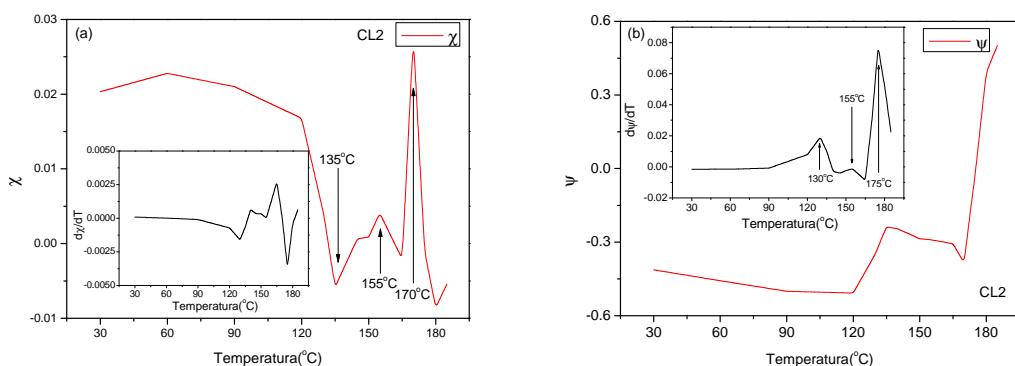


Figura 20.(a) Elipsidade da luz emitida pela amostra CL2 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. **(b)** Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL2 e no detalhe a derivada do ângulo.

Na figura 20.a podemos visualizar a variação da elipsidade da luz emitida pela amostra em função de sua temperatura. Observe que quando a temperatura da amostra atinge 135°C temos uma transição de fase, transição essa entre a fase sólido cristalina e a mesofase esmética C, assim como verificado no grau de polarização da amostra (132°C), veja figura 19.a, ainda para a elipsidade da luz emitida pela amostra é possível visualizar duas transições de fase, uma quando a temperatura da amostra atinge 155°C e outra em 170°C: a primeira é a transição de fase entre a mesofase esmética C e a mesofase nemática e a segunda transição de fase é entre a mesofase nemática e a fase líquido isotrópica, respectivamente. Na figura 20.b temos a derivada do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida pela amostra em função da temperatura (detalhe). Observando este detalhe da figura 20.b temos três picos: (i) o primeiro ocorre quando a temperatura da amostra atinge 130°C, esse pico está relacionado com a transição de fase entre a fase sólido cristalina e a mesofase esmética C, (ii) o segundo pico ocorre quando a amostra atinge a temperatura de 155°C, sendo este pico relacionado a transição de fase entre a mesofase esmética C e a mesofase nemática e (iii) o último pico é observado quando a temperatura da amostra está em 175°C, sendo este relacionado a mudança de fase entre a mesofase nemática e a fase líquido isotrópica. As temperaturas de transição de fase obtidas analisando o grau de polarização, os parâmetros de Stokes, a elipsidade e o ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida pela amostra apresentaram valores muito similares entre si. O que demonstra uma boa concordância analisando os diferentes parâmetros obtidos pela medida de elipsometria de emissão. Este resultado de certa forma é esperado uma vez que todos os parâmetros citados dependem de S_0 , S_1 , S_2 e S_3 . A grande questão é identificar qual deles pode ser utilizado unicamente com maior suscetibilidade (ou variação) para uma amostra desconhecida.

A medida de elipsometria de emissão foi também realizada para a amostra CL3 e a figura 21 apresenta o grau de polarização (figura 21.a) e os parâmetros de Stokes normalizados por S_0 (figura 21.b) em função da temperatura da amostra CL3.

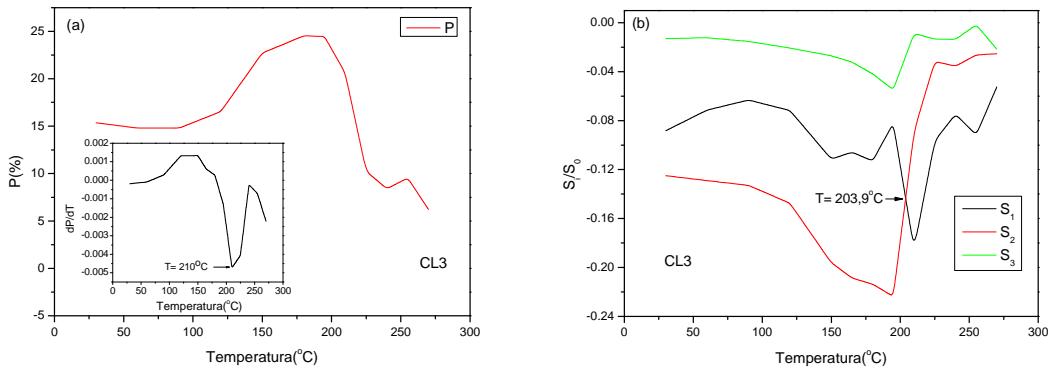


Figura 21.(a) Grau de polarização da amostra CL3 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. (b) Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura CL3.

Através da figura 21.a podemos verificar que a amostra CL3 apresenta um aumento significativo no grau de polarização de 16% a 24%, durante o aumento de temperatura da amostra entre 120°C e 195°C. Esse aumento está relacionado ao processo de transição de fase entre o sólido cristalino para a mesofase esmética C, contudo, através do grau de polarização, não é possível verificar o ponto exato onde ocorre essa transição. Além disso, na figura 21.a (detalhe da figura) pode se notar através da derivada do grau de polarização em função da temperatura que ocorre uma transição na temperatura de 210°C, como já observado para as amostras CL1 e CL2 esta transição é relacionada para a fase de líquido isotrópico [6]. No caso da amostra CL3 é devido a transição da mesofase esmética A para a fase líquido isotrópica, o que é verificado pela queda abrupta no grau de polarização, uma vez que na fase líquido isotrópico as moléculas não apresentam ordenamento. A figura 21.b apresenta o comportamento dos parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função do aumento de temperatura. Podemos observar que com o aumento da temperatura de 30°C para 195°C, a emissão da amostra CL3 não altera significativamente o tipo de polarização da luz emitida, sendo a maior parte dela emitida com polarizada linear à -45° ($|S_2| > |S_1| > |S_3|$) observado pelo valor do parâmetro S_2 . A luz emitida apresenta também uma pequena parte de luz polarizada linearmente vertical, que pode ser observada pelo valor do parâmetro S_1 com o sinal negativo. Quando a temperatura da amostra aumenta de 195°C para 210°C o que se observa é uma inversão de intensidades relativas entre os parâmetros S_1 e S_2 ; sendo que em 210°C a polarização da luz emitida se torna verticalmente linear com a diminuição da polarização linear à -45°C . O ponto onde ocorre essa mudança, 203,9°C, pode ser

correlacionado a transição da mesofase esmética C para a esmética A. Como a diferença entre essas mesofases é o ângulo de orientação das moléculas, a mudança no tipo de polarização da luz emitida ocorre devido as moléculas estarem em orientações diferentes nas duas mesofases, o valor da temperatura da transição de fase encontrado é 203,9°C que está de acordo com as técnicas de DSC e MOLP que determinaram que essa transição de fase ocorre em 203°C^[6].

Como não foi possível verificar a transição de fase sólido-cristalino para a mesofase esmético C pelo grau de polarização da luz emitida e dos parâmetros de Stokes normalizados, foi analisado a elipsidade da luz emitida e o ângulo de rotação da elipse. A figura 22 apresenta a elipsidade (figura 22.a) da luz emitida e o ângulo de rotação (figura 22.b) da elipse da luz emitida em função da temperatura da amostra CL3.

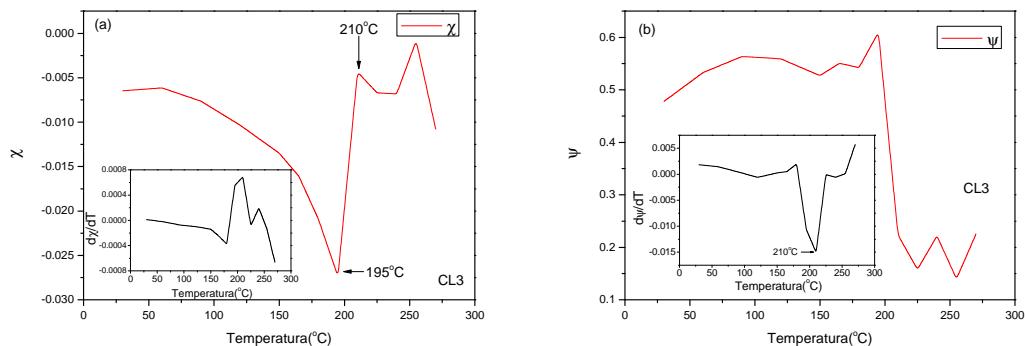


Figura 22.(a) Elipsidade da luz emitida pela amostra CL3 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. **(b)** Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL3 e no detalhe a derivada do ângulo.

Através da figura 22.a verificamos que a elipsidade da luz emitida em função da temperatura apresenta um mínimo quando a amostra atinge a temperatura de 195°C , alterando bruscamente seu comportamento com um pequeno aumento da temperatura. Essa mudança é relacionada com a transição de fase entre a fase sólido-cristalina e a mesofase esmética C, o que está em boa concordância com os valores esperados para esta amostra, ou seja, 187°C^[6]. Ainda para a elipsidade, podemos observar um pico em 210°C relacionado a transição de fase entre a mesofase esmética A e a fase líquido isotrópica^[6]. A figura 22.b apresenta o ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura da amostra e sua derivada. Observamos pela derivada (detalhe da figura 22.b) do ângulo de rotação em função da temperatura que a transição de fase é observada novamente em 210°C (mesofase esmética A e a fase líquido isotrópica)^[6].

A amostra CL4 foi submetida a medida de elipsometria de emissão em função da temperatura, também com o comprimento de onda de 457nm e polarização vertical. A figura 23 apresenta o grau de polarização (figura 23.a) e os parâmetros de Stokes normalizados por S_0 (figura 23.b) em função da temperatura da amostra CL4.

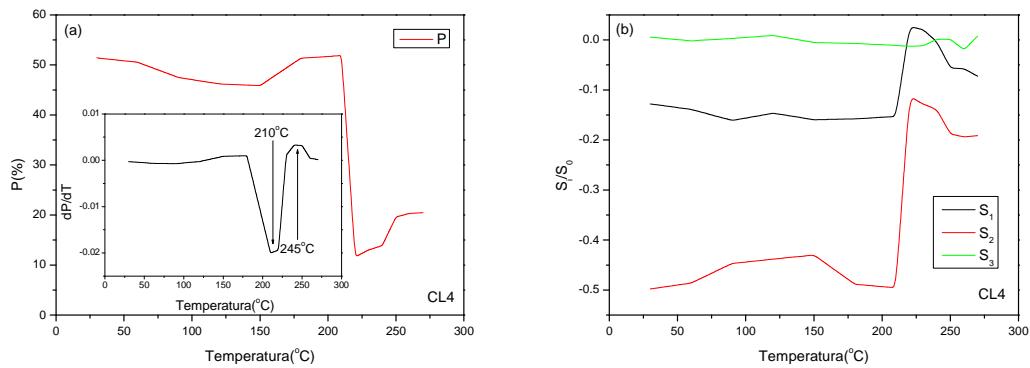


Figura 23.(a)Grau de polarização da amostra CL4 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. **(b)**Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL4.

A partir da análise da figura 23.a, observando a derivada do grau de polarização da luz emitida pela amostra em função da temperatura (detalhe), podemos identificar que a amostra apresenta duas temperaturas de transições de fase: (i) a primeira ocorre quando a amostra atinge a temperatura de 210°C, transição essa entre a fase sólido cristalina e a mesofase esmética C e (ii) a segunda mudança de fase que é observada pela derivada do grau de polarização da luz ocorre quando a amostra atinge a temperatura de 245°C. O valor da temperatura de transição de fase obtido está em uma boa concordância com a literatura, onde a temperatura de transição entre o sólido cristalino e mesofase esmética C ocorre quando a amostra atinge 208°C e quando a transição de fase que ocorre é entre a mesofase esmética C e a mesofase esmética A, vale a pena resaltar que essa temperatura de transição de fase não foi determinada pela técnica de DSC [6,14]. Contudo, não foi possível observar a transição de fase entre a mesofase esmética A e a fase líquido-isotrópica pelo grau de polarização da luz emitida. Que deve ser aproximadamente em 271°C, temperatura essa acima do limite do nosso sistema de aquecimento. Com base nos parâmetros de Stokes normalizados por S_0 (figura 23.b) foi possível observar somente que os valores dos parâmetros S_1 e S_2 diminuem quando a temperatura da amostra atinge aproximadamente 209°C, fato esse que ocorre devido a transição de fase entre a fase sólido cristalina e a mesofase esmética C [6,14].

Para a amostra CL4 foram calculados a elipsidade e o ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida em função da temperatura. A figura 24.a 24.b apresentam a elipsidade da luz emitida e o ângulo de rotação da elipse da luz emitida, respectivamente, em função da temperatura da amostra CL4.

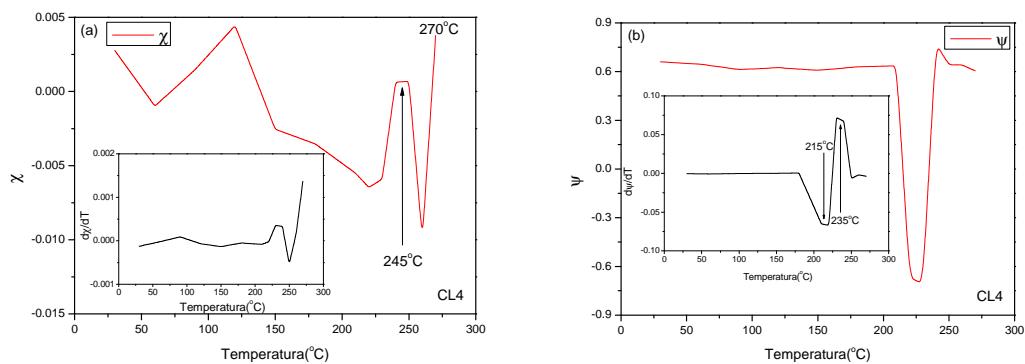


Figura 24.(a)Elipsidade da luz emitida pela amostra CL4 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. **(b)**Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL4 e no detalhe a derivada do ângulo.

Através da figura 24.a observamos na elipsidade da luz emitida pela amostra duas temperaturas de transição de fase, a primeira ocorre quando a amostra atinge $\sim 245^{\circ}\text{C}$, transição essa entre a mesofase esmética C e esmética A, é importante observar que essa mesma temperatura foi obtida analisando a derivada do grau de polarização. A curva da elipsidade ainda tende a um pico quando a amostra atinge a temperatura de 270°C , essa temperatura é próxima da temperatura de transição de fase entre a mesofase esmética A e a fase líquido isotrópica, contudo como descrito na literatura essa transição de fase ocorre acima de 270°C [6]. Como essa temperatura está acima da temperatura limite do sistema utilizado para o aquecimento da amostra não nos permite afirmar que a referida é devido a temperatura de transição de fase. Na figura 24.b, pela derivada do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida em função da temperatura (detalhe), é possível observar que ocorre duas transições de fase, a primeira quando a amostra atinge a temperatura de $\sim 215^{\circ}\text{C}$, que está relacionada a mudança de fase entre o sólido cristalino e a mesofase esmética C e a segunda transição verificada ocorre em $\sim 235^{\circ}\text{C}$, essa mudança está relacionada a transição de fase entre a mesofase esmética C e a mesofase esmética A. Ainda, há uma pequena diferença da temperatura de transição de fase obtida analisando a derivada do ângulo de rotação da

ellipse de polarização da luz emitida e a análise da derivada do grau de polarização e da elipsidade, diferença esta de $\sim 10^\circ C$.

A amostra CL5 foi submetida a medida de elipsometria de emissão em função da temperatura, com o comprimento de onda de 457nm e polarização vertical. A figura 25 apresenta os parâmetros de Stokes normalizados por S_0 (figura 25.b) e o grau de polarização (figura 25.a) da luz emitida pela amostra CL5.

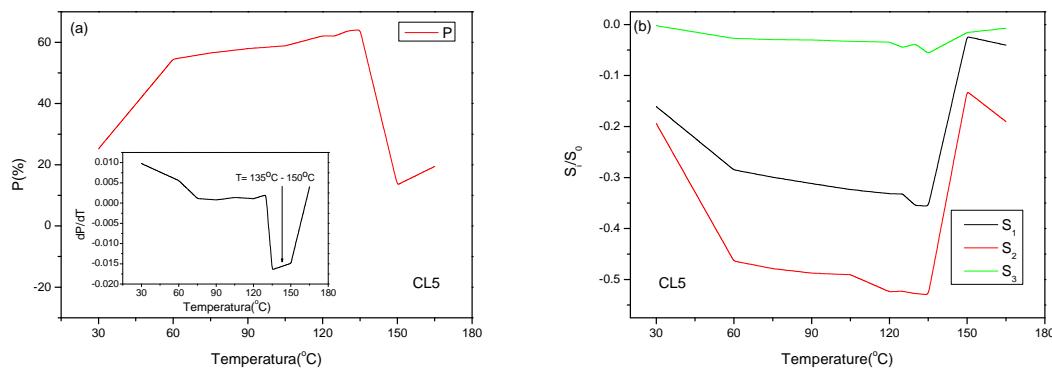


Figura 25.(a)Grau de polarização da amostra CL5 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. **(b)**Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL5.

A figura 25.a mostra um aumento no grau de polarização (P) quando se aumenta a temperatura de 30°C para 135°C, esse aumento está relacionado as transições de fase entre duas fase sólido cristalina, da fase sólido cristalina para a mesofase esmética C e da mesofase esmética C para a mesofase nemática [15]. Contudo, observando o grau de polarização não se pode determinar a temperatura exata dessas mudanças de fase. Ainda para figura 25.a, a derivada do grau de polarização (detalhe) mostra uma transição de fase quando a amostra está entre 135°C e 150°C, transição de fase essa entre a mesofase nemática e fase líquido isotrópica, contudo, essa transição de fase é observada em 158°C pela técnica de DSC [15]. Por meio da figura 25.b notamos que o tipo de polarização da luz emitida não muda durante as transições de fase, mostrando que as transições de fase citadas não podem ser determinadas pela mudança do tipo de polarização da luz emitida, parâmetro P.

A fim de verificar as transições de fase entre os estados cristalinos e a mesofase esmética C e entre a mesofase esmética C e a mesofase nemática foi estudado o comportamento da elipsidade da luz emitida pela amostra e a rotação da ellipse da luz emitida.

A figura 26 apresenta a elipsidade da luz emitida e o ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida em função da temperatura da amostra CL5.

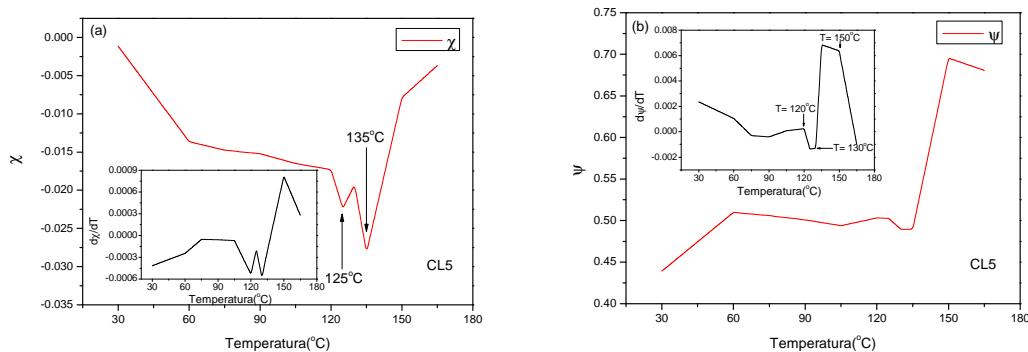


Figura 26.(a)Elipsidade da luz emitida pela amostra CL5 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. **(b)**Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL5 e no detalhe a derivada do ângulo.

Pela figura 26.a verificamos pela elipsidade da luz emitida em função da temperatura que ocorre duas transições de fase, a primeira em 125°C e a segunda em 135°C, a primeira está relacionada com a transição de fase entre um dos estados sólido cristalino e a mesofase esmética C e a segunda está relacionada a transição de fase entre a mesofase esmética C, respectivamente, essas transições de fase ocorrem em 126,2°C e 130,6°C determinadas pela técnica de DSC [15]. Não foi possível, através da elipsidade da luz emitida pela amostra, verificar a temperatura da transição de fase entre mesofase nemática e a fase líquido-isotrópica. Através da figura 26.b podemos verificar que a sua derivada (detalhe figura 26.b) apresenta três mudanças abruptas, a primeira em 120°C e está relacionada com a transição de fase entre um dos estados sólido cristalino e a mesofase esmética C, a segunda ocorre em 130°C e está relacionada a transição entre a mesofase esmética C e a mesofase nemática e a terceira mudança ocorre em 150°C devido a transição de fase entre a mesofase nemática e a fase líquido isotrópica. Assim como verificado na análise da elipsidade da luz emitida pela amostra, as temperaturas de transição de fase obtidas tem boa concordância com resultados obtidos pelas técnicas de DSC [15].

A partir das medidas de elipsometria de emissão em função da temperatura foi montada a tabela 3 com o intuito de verificar quais parâmetros, polarização P (eq. 3.35), elipsidade χ (eq. 3.34), ângulo de rotação da elipse de polarização ψ (eq. 3.33) e os parâmetros de Stokes, apresentam mudanças significativas para identificação de uma fase. A

tabela 3 apresenta as transições de fase presentes nas amostras CL1 a CL5 (Figura 17 a 26) e os parâmetros utilizados para verificar essas mudanças de fase.

Tabela 3: Identificação dos parâmetros P (grau de polarização), χ (elipsidade), ψ (ângulo de rotação da elipse de polarização), S_i (parâmetros de Stokes) na determinação das temperaturas de transição de fase das amostras CL1 a CL5.

Amostras	<i>Cr</i> → <i>SmC</i>		<i>SmC</i> → <i>N</i>		<i>N</i> → <i>I</i>			
CL1	χ	$d\psi$	P	χ	χ	$d\psi$	dP	
CL2	χ	$d\psi$	P	χ	$d\psi$	χ	$d\psi$	dP
	<i>Cr</i> → <i>SmC</i>		<i>SmC</i> → <i>SmA</i>		<i>SmA</i> → <i>I</i>			
CL3		χ		S	$d\psi$	χ	$d\psi$	dP
CL4		χ	$d\psi$	χ	$d\psi$	$\chi(tende)$	$d\psi$	
	<i>Cr</i> → <i>Cr'</i>		<i>Cr'</i> → <i>SmC</i>		<i>SmC</i> → <i>N</i>		<i>N</i> → <i>I</i>	
CL5	-	χ	$d\psi$	χ	$d\psi$	$d\psi$	dP	

Observando a tabela 3 notamos que as transições de fase têm mudanças significativas para parâmetros específicos. Com esta informação foi possível traçar quais parâmetros alteram em relação a uma dada transição de fase. Nota-se que para todas as amostras, transições de fase entre a fase sólido-cristalina e a mesofase esmética C, a elipsidade (χ) da luz emitida pelas amostras muda significativamente provando, assim, que este parâmetro pode ser utilizado para a obtenção da temperatura desta transição de fase. Outro parâmetro que pode ser utilizado para esta análise é a derivada do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz ($d\psi/dT$) emitida pelas amostras, sendo que todas as amostras, com exceção da amostra CL3, apresentaram mudanças significativas desse parâmetro nas temperaturas esperadas para essa transição de fase. Através da tabela 3, para as transições entre a mesofase esmética C e a mesofase nemática nas amostras CL1, CL2 e CL3, mudanças significativas são observadas na elipsidade da luz (χ) e na derivada do ângulo de rotação da elipse ($d\psi/dT$) de polarização da luz emitida pelas amostras. Contudo, a amostra CL1 não apresentou a mudança em relação ao último parâmetro. Para a transição de fase entre as mesofases esmética C e esmética A o parâmetro que pode ser utilizado para verificar a transição de fase é a derivada do ângulo de rotação ($d\psi/dT$), que para as duas amostras que apresentam essa transição de fase, CL3 e CL4, teve uma mudança que pode ser relacionada a esta transição de fase. Ainda pela tabela 3 é possível verificar que pela derivada do grau de polarização da amostra conseguimos definir a temperatura de transição de fase entre qualquer mesofase e a fase líquido isotrópica, como verificado por Paulo Alliprandini e colaboradores anteriormente para

a transição entre a mesofase nemática e a fase líquido-isotrópica ^[16]. Para o caso das transições de fase entre a mesofase nemática para a fase líquido isotrópica foi possível observar que a derivada do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida pode ser utilizada para determinar a temperatura desta transição e para a transição de fase entre a mesofase esmética A e a fase líquido isotrópica, a elipsidade da luz emitida pode ser o parâmetro determinante da temperatura de transição de fase. Por meio das medidas de elipsometria de emissão com a amostra CL5 observamos que para a transição de fase entre as duas fases sólido-cristalinas não há a mudanças significativas em qualquer parâmetro para que seja determinada a temperatura de transição de fase.

Com base na análise acima, propomos um modelo empírico de célula de cristal líquido ideal para explicar as mudanças no estado de polarização da luz emitida devido às mudanças no ordenamento molecular. Para um melhor entendimento essa discussão será feita separadamente para o grau de polarização, elipsidade e o ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida pela amostra em relação as transições de fase. Primeiramente iremos discutir o parâmetro de mais simples entendimento, o grau de polarização em função da temperatura. Se observarmos a transição de fase entre a fase sólida cristalina (Cr) e a mesofase esmética C (SmC) verificamos que o grau de polarização pode aumentar dependendo da amostra, esse fato ocorre em algumas amostras onde os domínios cristalinos não estão inicialmente em sua maioria orientados na direção do vetor *director* e, a partir do aquecimento da amostra, os domínios com maior grau de liberdade podem se orientar uns em relações aos outros, o que aumenta o grau de polarização da luz emitida. Contudo, para algumas amostras o grau de polarização diminui quando se aumenta a temperatura da amostra, neste caso os domínios se encontram mais orientados uns em relação aos outros inicialmente e, então, o aquecimento da amostra aumenta a desordem do sistema, diminuindo assim o grau de polarização da luz emitida. Para as transições de fase entre as mesofases líquido-cristalinas (LC) não se observa uma mudança significativa no grau de polarização da luz emitida pelas amostras. Para a última transição de fase, nesse caso entre uma mesofase líquido cristalina e a fase líquido-isotrópica (I), o que temos é a perca do ordenamento molecular por completo, escala macroscópica, esse fato faz com que a luz que era emitida antes da transição de fase em um estado parcialmente polarizado perca totalmente a polarização devido ao sistema se tornar isotrópico, comportamento da fase líquida. Com isso podemos construir qualitativamente o comportamento esperado do grau de polarização em

função da temperatura (figura 27.a) e o modelo ideal da orientação dos domínios cristalinos durante os processos de transição de fase (figura 27.b) como mostrado na figura 27.

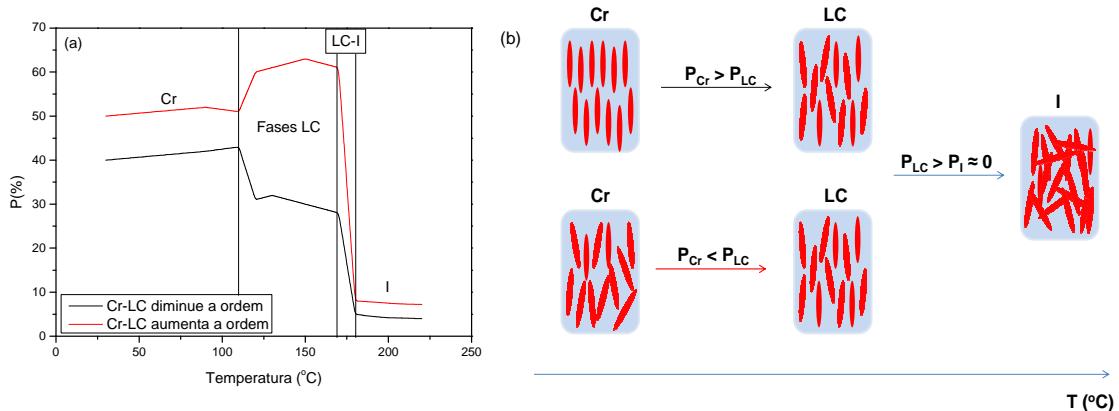


Figura 27.(a)Comportamento do grau de polarização da luz emitida por um composto durante os processos de transição de fase. (b)Comportamento dos domínios cristalinos durante os processos de transição de fase.

Assim como o grau de polarização da luz emitida foi um importante fator para a verificação da temperatura de transição de fase das amostras, a elipsidade da luz emitida pelas amostras teve mudanças significativas que puderam ser relacionadas com as temperaturas de transição de fase. Primeiramente o que observamos é que quando a amostra atinge a temperatura de transição entre a fase sólido-cristalina e a mesofase esmética C, a elipsidade da luz emitida pelas amostras atingem um valor mínimo, é importante notar que a elipsidade está relacionada com a emissão de diferentes planos na direção de propagação da luz. Se tivermos planos com moléculas orientadas na mesma direção a emissão de luz é polarizada linearmente. Se a orientação entre os planos muda durante os processos de transição de fase, a coexistência das fases altera a orientação entre os planos das moléculas. Para os processos de transição de fase entre as mesofases líquido cristalinas (LC-LC') temos que a elipsidade da luz atinge um máximo local, devido à mudança na orientação dos planos das moléculas durante o processo de transição de fase. O último tipo de transição de fase presente no aquecimento das amostras ocorre entre a uma mesofase líquido cristalina e a fase líquido isotrópica e o comportamento observado na elipsidade da luz emitida pelas amostras é que esta atinge um máximo global. Com base nessas informações foi possível traçar um perfil da curva de elipsidade da luz emitida por um composto durante os processos de transição de fase. A figura 28 apresenta o perfil da elipsidade (figura 28.a) da luz emitida por uma amostra

durante os processos de transição de fase e o modelo dos planos moleculares que alteram a orientação entre si durante o processo de transição de fase (figura 28.b).

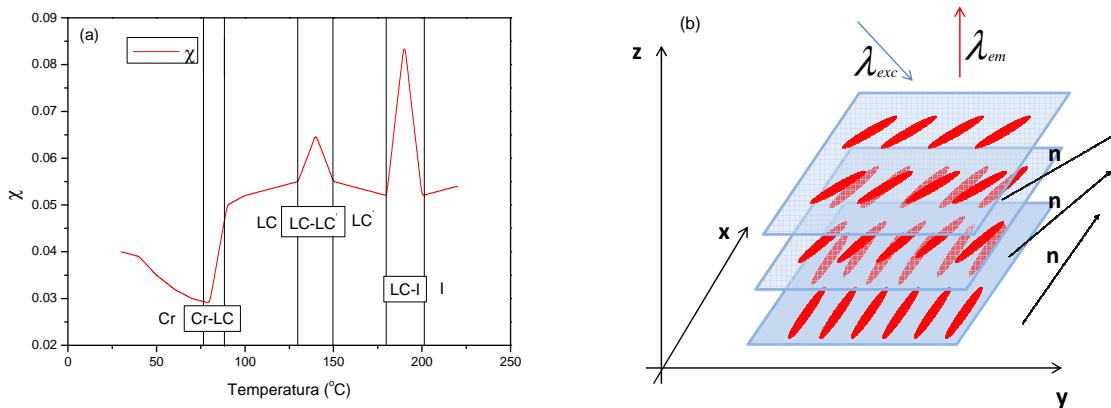


Figura 28.(a) Comportamento da elipsidade da luz emitida por um composto durante os processos de transição de fase. **(b)** Modelo dos planos moleculares que são alterados durante o processo de transição de fase.

O último parâmetro discutido será o ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida em função da temperatura e o comportamento desse parâmetro em função das transições de fase. Primeiramente é importante observar que esse parâmetro está relacionado aos parâmetros de Stokes S_1 e S_2 , sendo assim, as mudanças do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida ocorre devido a uma alteração no estado linear de polarização da luz emitida. Com esse parâmetro podemos verificar que mudanças significativas ocorreram durante o processo de transição de fase (T_{f1}) entre a fase sólido-cristalina e a mesofase esmética C, isso ocorre devido a mudança na orientação das moléculas. Quando a amostra está no estado sólido cristalino às moléculas estão orientadas em certo ângulo, graus de liberdade restritos. Quando a amostra sofre a transição de fase para a mesofase esmética C o que se observa é que as moléculas podem alterar sua orientação, essa mudança de orientação induz uma mudança direta no estado linear de polarização da luz emitida. Essas mudanças também foram observadas durante o processo de transição de fase entre as mesofases líquido-cristalinas e a fase líquida isotrópica (T_{f3}). No caso dessa transição a mudança ocorre porque quando a amostra atinge o estado líquido isotrópico, a amostra perde o ordenamento molecular, logo os parâmetros de Stokes diminuem seus valores significativamente alterando o valor do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida pela amostra. Ainda, para esse parâmetro, foi possível verificar a transição de fase entre as mesofases esmética C e A

(T_{f2}), esse fato ocorre porque a diferença entre essas mesofases é o ângulo de orientação das moléculas em relação a normal dos planos em que elas estão dispostas, logo a mudança do ângulo das moléculas alterará o estado linear de polarização da luz emitida pela amostra modificando o ângulo da elipse de polarização da luz emitida pelo composto. As mudanças no ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida que ocorrem durante as transições de fase são melhores verificadas pela derivada desse parâmetro. A partir dessa discussão, na figura 29, foi construído graficamente o comportamento da derivada do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida por um composto em função da temperatura (figura 29.a) e a mudança que ocorre com a orientação das moléculas dentro da célula de cristal líquido durante os processos de transição de fase (figura 29.b).

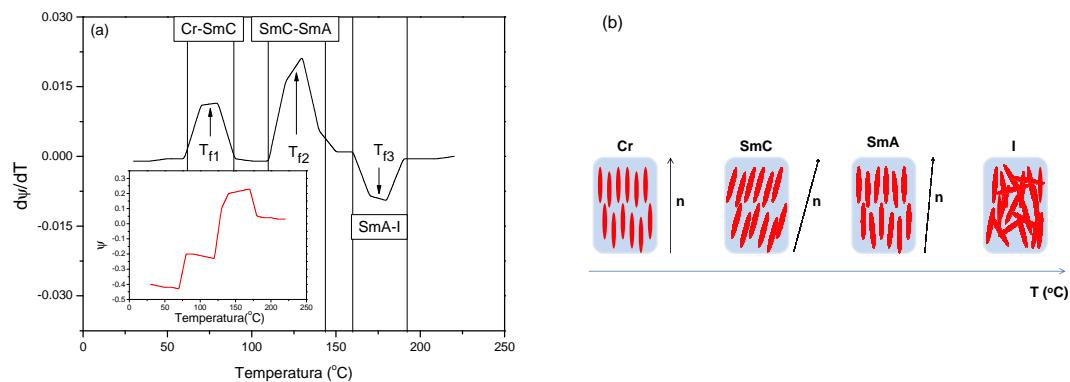


Figura 29.(a) Comportamento da derivada do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida por um composto durante os processos de transição de fase. **(b)** Modelo de como as moléculas alteram sua orientação durante a transição de fase.

Para verificar influência da fotoletividade da excitação com luz linearmente polarizada no estudo de sistemas isotrópicos e utilizando medidas de elipsometria de emissão em função da temperatura, a amostra CL3 foi submetida as mesmas medidas com luz polarizada circular à direita com o comprimento de onda de 457nm. Os parâmetros de Stokes normalizados por S_0 e o grau de polarização da amostra CL3 excitada com luz polarizada circular à direita estão apresentados na figura 30.

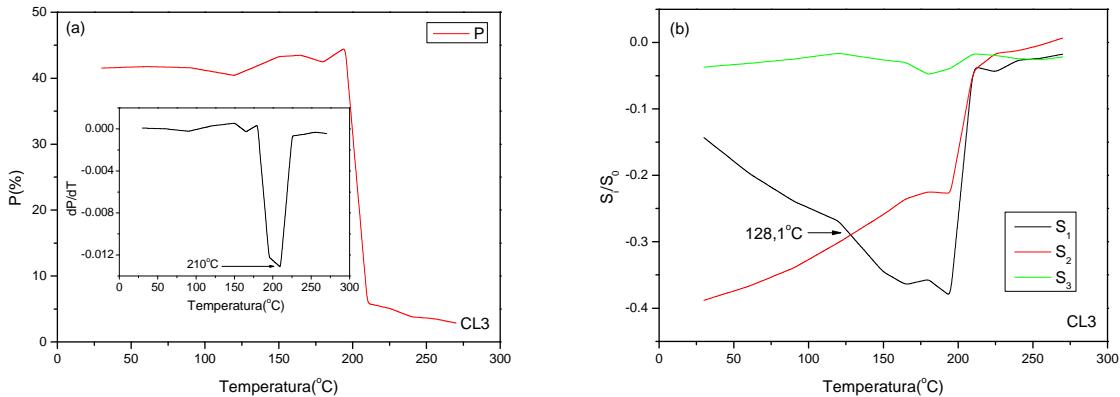


Figura 30.(a)Grau de polarização da amostra CL3 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. **(b)**Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL3.

Através da figura 30.a no detalhe observamos que pela derivada do grau de polarização é possível determinar que a temperatura de transição de fase entre a mesofase esmética A e a fase líquido isotrópica é $\sim 210^{\circ}\text{C}$, valor esse que está em concordância com a temperatura encontrada com as medidas realizadas com luz polarizada linearmente vertical, veja figura 21.a. Na figura 30.b ocorre uma inversão dos parâmetros S_1 e S_2 quando a amostra atinge a temperatura de 128°C . Quando a amostra está a temperaturas mais baixas que 128°C , a luz emitida é principalmente polarizada linearmente à -45° , o que é observado pelo valor do parâmetro S_2 com sinal negativo, a luz emitida também apresenta uma pequena parte de luz polarizada linearmente vertical, o que é dado pelo valor do parâmetro S_1 com sinal negativo. Este resultado de S_1 diferente de zero pode ser explicado devido a luz circularmente polarizada (LCP) não ser 100% circular à direita como mostrado nas medidas da figura 15. Quando a amostra atinge temperaturas acima de 128°C o que se observa é que ocorre uma inversão do principal tipo de polarização da luz emitida pela amostra, a luz emitida se torna principalmente polarizada linearmente vertical, o que pode ser observado pelo valor do parâmetro S_1 com sinal negativo, simultaneamente a porcentagem de luz polarizada linearmente à -45° diminui. Para as medidas de elipsometria de emissão realizadas excitando a amostra com luz polarizada linearmente vertical essa mudança ocorreu quando a amostra sofreu a transição de fase entre a mesofase esmética C e a mesofase esmética A. Contudo, o valor da temperatura encontrado quando a fonte de excitação está polarizada circularmente à direita não condiz com a temperatura de transição de fase entre as mesofases esmética C e

esmética A, sendo essa temperatura $\sim 76^{\circ}\text{C}$ abaixo da temperatura de transição para este material, veja tabela 1.

Ainda, para a medida de elipsometria de emissão utilizando a luz de excitação polarizada circularmente à direta, foram analisados os parâmetros da elipsidade e do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida pela amostra em função da temperatura. A figura 31 apresenta a elipsidade da luz emitida (figura 31.a) e o ângulo de rotação da elipse de polarização (figura 31.b) da luz emitida em função da temperatura da amostra CL3.

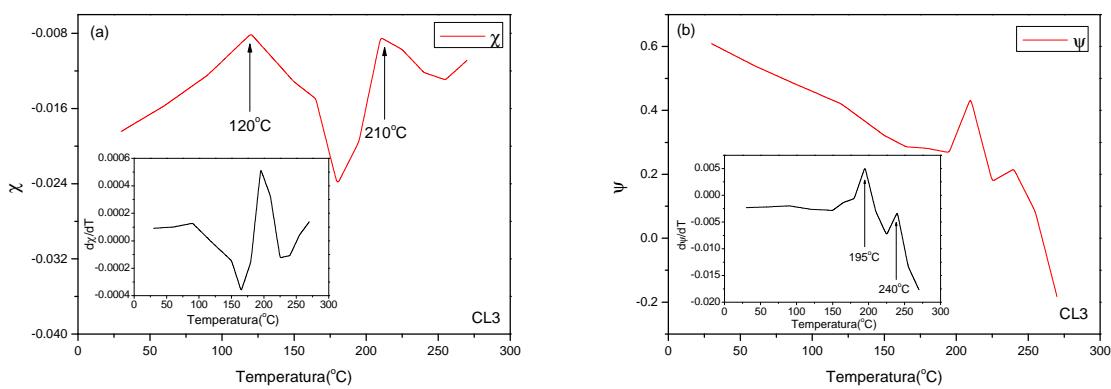


Figura 31.(a) Elipsidade da luz emitida pela amostra CL3 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. **(b)** Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL3 e no detalhe a derivada do ângulo.

Na figura 31.a temos a elipsidade da luz emitida pela amostra CL3, observamos dois picos na curva de elipsidade, o primeiro quando a amostra atinge a temperatura de 120°C e o segundo quando a amostra atinge 210°C . O primeiro pico está em uma temperatura (120°C) onde não ocorre nenhuma transição de fase neste cristal líquido, já o segundo ocorre quando a amostra atinge 210°C , temperatura essa onde ocorre a transição de fase entre a mesofase esmética A e a fase líquido isotrópica. Assim, como obsevado nas medidas de elipsometria de emissão com a luz de excitação polarizada linearmente vertical o valor de temperatura desta transição de fase teve boa concordância com o esperado, tabela 1. No detalhe da figura 31.b temos a derivada do ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida em função da temperatura. Como verificado pela tabela 3, através desse parâmetro foi possível determinar a temperatura de algumas transições de fase, por exemplo, a transição entre a mesofase esmética C e esmética A. Observando o detalhe da figura 31.b é possível notar dois picos, o primeiro em 195°C , que está relacionado com a transição de fase entre a fase sólido cristalina e a mesofase esmética C, em boa concordância com temperatura de transição de fase esperado

em 187°C definida pela técnica de DSC^[6]. O segundo pico ocorre quando a amostra atinge a temperatura de 240°C, nessa temperatura a amostra está na fase líquido isotrópica e não passa por mais nenhuma mudança de fase, sendo assim, esse pico não está relacionado com nenhuma transição de fase.

Através das medidas de elipsometria de emissão com luz polarizada circular à direita foi possível definir algumas temperaturas de transição de fase, o que não era esperado, devido a amostra ser formada por vários domínios cristalinos distribuídos, em princípio, isotropicamente no plano do filme, e ao excitar a amostra com luz circularmente polarizada os domínios orientados em todas as direções serão excitadas, emitindo assim uma luz não polarizada. Contudo, o que foi observado, é que a luz emitida é parcialmente polarizada. Devido a isto a amostra CL3 foi submetida a medida de absorção óptica polarizada. Através da medida de absorção óptica polarizada é possível calcular o fator de ordenamento molecular (β), que é dado pela equação 5.1^[17,18,10].

$$\beta = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + A_{\perp}} \quad (5.1)$$

O parâmetro β pode variar de -1 a 1, onde para sistemas totalmente isotrópicos, ou pouco ordenados, temos que $\beta=0$ e para sistemas com anisotropia $\beta=\pm 1$. O sinal do fator de ordenamento molecular está relacionado com a direção do ordenamento das moléculas, onde para sinal negativo as moléculas estão orientadas na direção horizontal e para o sinal positivo as moléculas estão orientadas na direção vertical. A figura 29 apresenta a absorção óptica polarizada (figura 32.a) e o fator de ordenamento molecular (eq. 5.1) (figura 32.b) da amostra CL3.

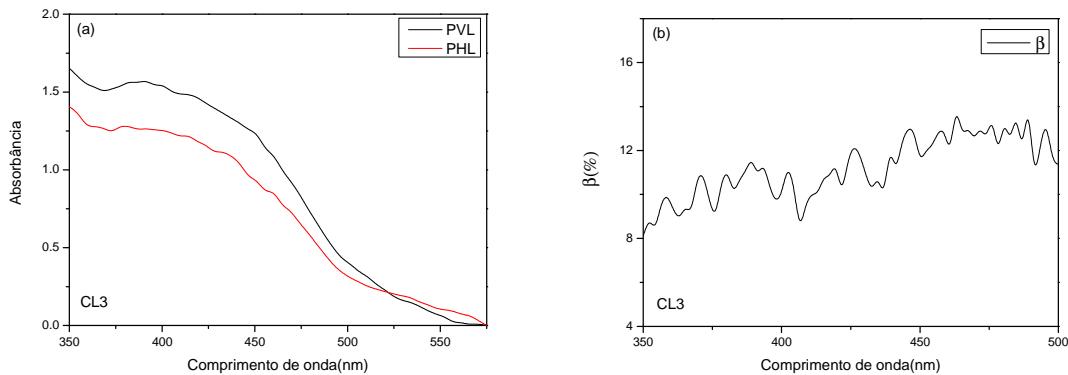


Figura 32.(a) Absorção óptica polarizada da amostra CL3. **(b)** Parâmetro de ordenamento molecular (eq. 5.1) (β) da amostra CL3.

Por meio da figura 32.b verificou se que o valor do parâmetro β é da ordem de 10%, ou seja, a amostra apresenta ordenamento molecular com os domínios orientados preferencialmente na direção vertical. Esse fato nos permite afirmar que, mesmo com a amostra sendo formada por vários domínios cristalinos, a amostra apresenta um ordenamento preferencial, não sendo totalmente isotrópica. Esse resultado e os das medidas de elipsometria de emissão realizada com luz circularmente polarizada são compatíveis com a determinação de algumas temperaturas de transições de fase. Entretanto, os parâmetros que foram utilizados para a verificação das temperaturas de transição de fase nas medidas de elipsometria de emissão com luz polarizada linearmente vertical não se comportam da mesma maneira para as medidas realizadas com luz circularmente polarizada. Algumas temperaturas de transições de fase não foram observadas nessas medidas, fato esse que faz necessário a utilização de luz polarizada verticalmente linear, excitação seletiva, para a utilização da técnica de elipsometria de emissão para determinar as várias temperaturas de transição de fase entre as mesofases de um sistema líquido-cristalino.

CAPÍTULO VII

Conclusões

Através da técnica de elipsometria de emissão via decomposição de Fourier foi possível verificar a minimização do número de pontos a serem medidos para obter os parâmetros de Stokes, sendo nove pontos. Foi possível também verificar que o passo do quarto de onda para realização da medida deve ser de 40° , pois, assim, obtemos todas as combinações possíveis das funções presentes na equação fundamental da elipsometria de emissão. Além disso, deve-se tomar o cuidado de verificar o alinhamento do sistema considerando dois pontos distintos de medidas de intensidade com diferença de rotação do ângulo do quarto de onda de 180° . Finalmente notamos a seletividade na excitação, utilizando luz linearmente polarizada para estudarmos sistemas isotrópicos. Observe que a técnica de elipsometria de emissão nos permite obter o parâmetro S_0 em função do comprimento de onda com o uso de uma lâmina quarto de onda acromática, que é a intensidade total da luz emitida. Sendo assim, é possível obter o espectro de emissão real, sem a influência dos componentes ópticos utilizados para a medida de emissão da luz, por exemplo. Nas regiões onde a intensidade da luz é nula, para uma análise dos parâmetros de Stokes normalizados por S_0 e do grau de polarização da luz emitida em função do comprimento de onda, faz-se necessário considerar uma luz descorrelacionada e não polarizada para a solução da divisão por zero.

Através da medida de elipsometria de emissão em função da temperatura da amostra verificamos que a técnica foi capaz de determinar a temperatura de transição de fase das amostras de cristal líquido luminescente, com a análise de diferentes parâmetros para transições entre mesofases diferentes. Através do grau de polarização da luz emitida foi possível observar a temperatura de transição de fase entre qualquer fase líquido-cristalina para a fase líquido isotrópica. Isso é possível devido a amostra perder o ordenamento molecular quando essa transição de fase ocorre e o grau de polarização da luz emitida ser relacionado a orientação das moléculas emissoras. Por meio da análise da elipsidade da luz emitida é possível determinar as temperaturas de transição de fase entre todas as mesofases, exceto a transição de fase entre a mesofase esmética C e esmética A. Esse fato está relacionado a mudança da orientação entre os planos moleculares durante o processo de transição de fase. O

que ocorre é que durante o processo de transição de fase os planos moleculares mudam a orientação entre si alterando, assim, a elipsidade da luz emitida.

Para o ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida pela amostra, observamos que pela sua derivada é possível determinar a temperatura de transição de fase entre as mesofases líquido-cristalinas e a fase líquido isotrópica. Ainda, para esse parâmetro, é possível determinar a temperatura de transição de fase entre a mesofase esmética C e a mesofase esmética A. A determinação é possível devido ao parâmetro ser relacionado com os parâmetros de Stokes S_1 e S_2 , sendo assim, a mudança no ângulo de rotação da elipse de polarização da luz emitida é devido a mudança do estado linear de polarização da luz emitida, o que ocorre devido a mudança na orientação das moléculas.

Para a utilização da técnica de elipsometria de emissão como medida para determinar a temperatura de transição de fase em sistemas líquido-cristalinos luminescentes foi verificado que há necessidade da fonte de excitação ser polarizada linearmente vertical fotoselecionando, assim, os domínios com momento de dipolo de transição eletrônico preferencialmente paralelos ao campo elétrico da luz de excitação.

Foi proposto um modelo empírico, o qual explicou as mudanças que ocorrem na célula do cristal líquido luminescente durante os processos de transição de fase certificando, assim, os resultados obtidos pela técnica de elipsometria de emissão para a determinação da temperatura de transição de fase em sistemas de cristais líquidos luminescentes.

Os valores de temperatura de transição de fase obtidos pela técnica de elipsometria de emissão estão em boa concordância com a literatura, onde as técnicas utilizadas para determinar a temperatura de transição de fase das amostras foram a técnica de MOLP e de DSC.

CAPÍTULO VIII

Referências Bibliográficas

1. CRISTALDI, D. J. R.; PENNISI, S.; PULVIRENTI, F. **Liquid Crystal Display Drivers**. Catania: Springer, 2009.
2. REINITZER, F. Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. **Monatshefte für Chemie**, 1888.
3. CHANDRASEKHAR, S. **Liquid Crystal**. Second edition. ed. New York: Cambridge University, 1992.
4. KHOO, I.-C. **Liquid Crystals**. Second Edition. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
5. SINGH, S. Phase transitions in liquid crystals. **Physics Reports**, 2000. 107-239.
6. ECCHER, J. **Estudo de mesofases líquido-cristalinas através de processamento digital de texturas ópticas - Dissertação de Mestrado**. Florianópolis: [s.n.], 2010.
7. GOLDSTEIN, D. **Polarized Light**. Second Edition, Revised and Expanded. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
8. BUTKOV, E. **Mathematical Physics**. World Student Series Edition. ed. New York: Addison-Wesley, 1973.
9. LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Second Edition. ed. [S.l.]: Springer, 1999.
10. VALEUR, B. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
11. THERÉZIO, E. M. et al. Thickness and Annealing Temperature Effects on the Optical Properties and Surface Morphology of Layer-by-Layer Poly(p-phenylene

- vinylene)-Dodecylbenzenesulfonate Films. **Journal of Polymer Science Part. B: Polymer Physics**, 2 December 2010. 206-2013.
12. REICHL, L. E. **A Modern Course in Statistical Physics**. 2nd Edition. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, INC., 1997.
13. TAYLOR, T. R.; ARORA, S. L.; FERGASON, J. L. Temperature-dependent tilt angle in the smetic C phase of a liquid crystal. **Physical Review Letters**, 14 September 1970. 722-726.
14. GALLARDO, H. et al. New Luminescent Liquid Crystals Based on 2,1,3-Benzothiadiazole and Bent Five-Membered N-Heterocyclic Cores. **Liquid Crystal**, 9 September 2012. 1099-1111.
15. VIEIRA, A. A. et al. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. **Journal of Molecular Structure**, 13 May 2007. 364–371.
16. ALLIPRANDINI-FILHO, P. et al. Molecular alignment effects on spectroscopic properties 2,1,3-benzothiadiazole guested in liquid-crystalline compounds. **Chemical Physics Letters**, 2010. 263-267.
17. KAITO, A.; NAKAYAMA, K.; KANETSUNA, H. Infrared dichroism and visible-ultraviolet dichroism studies on roller-drawn polypropylene and polyethylene sheets. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, 25 October 1986. 281-306.
18. ALLIPRANDINI-FILHO, P. et al. Induced Secondary Structure in Nanostructured Films of Poly(p-phenylene vinylene). **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, October 2009. 5981-5989.

CAPÍTULO IX

Anexos

9.1 Medidas de elipsometria de emissão realizadas com laser de íons de argônio e laser de diodo He-Ne utilizando linha de base.

Na secção 3.4 foi discutido o problema acarretado do fato que nos comprimentos de onda onde não há luminescência a análise dos parâmetros de Stokes normalizados por S_0 terá uma divisão por zero. Como discutido, a solução proposta é a soma de uma luz despolarizada e descorrelacionada qualquer como linha de base com valores bem abaixo para resolver o problema da divisão por zero. Para verificarmos a veracidade dessa proposta, foi realizado o experimento de elipsometria de emissão com incidência da luz de um laser de íon de Argônio da Coherent modelo Innova 70C com o comprimento de onda de 514nm e polarização linearmente vertical e a luz de um laser de He-Ne com comprimento de onda 633nm e despolarizada. A figura 33 apresenta as medidas de intensidade da luz dos lasers em função do ângulo do quarto de onda (figura 33.a), os parâmetros de Stokes normalizados por S_0 (figura 33.b) e o grau de polarização da luz medida sem a linha de base (figura 33.c).

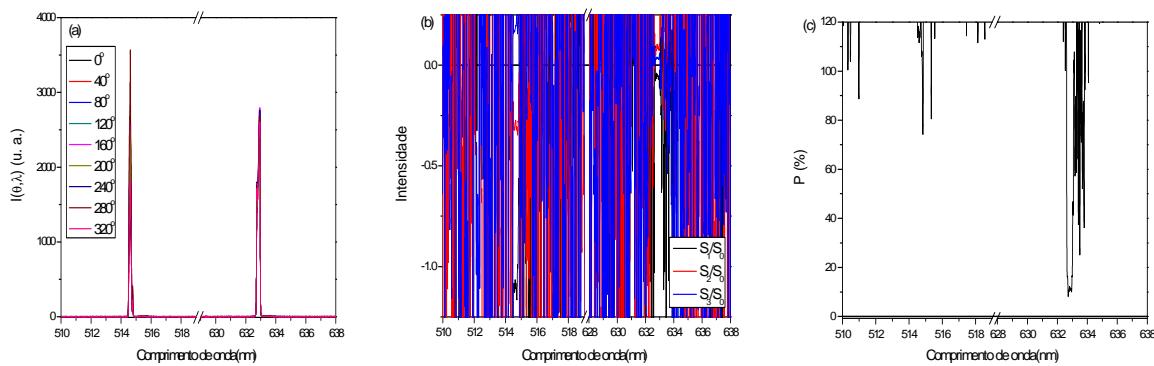


Figura 33.(a) Medidas de intensidade da luz em função do ângulo do retardador quarto de onda. **(b)** Parâmetros de Stokes normalizados (S_i/S_0 ; $i = 1, 2$ e 3) da medida de elipsometria. **(c)** Grau de polarização da luz incidente sem linha de base.

Através da figura 33.a observamos a variação da intensidade da luz do laser com comprimento de 514 nm com a mudança do ângulo do retardador quarto de onda, o que é esperado já que o mesmo tem luz polarizada linearmente vertical. Para o laser com comprimento de onda 633nm não observamos variações significativas, o que ocorre devido a luz deste laser ser despolarizada. Nas figuras 33.b e 33.c é possível observar que o fato de ocorrer uma divisão por zero dificulta uma análise dos parâmetros de Stokes em função do comprimento de onda quando se é necessário. Para isso foi acrescentada uma luz despolarizada arbitrária na intensidade do parâmetro S_0 em todos os comprimentos de onda, excluindo assim o problema da divisão por zero. A partir dessa consideração a figura 34 foi construída acrescentando uma luz arbitrária em todos os comprimentos de onda analisado na figura 33. A figura 34 apresenta as medidas de intensidade da luz dos lasers em função do ângulo do quarto de onda (figura 34.a), os parâmetros de Stokes normalizados por S_0 (figura 34.b) e o grau de polarização da luz medida com a linha de base (figura 34.c).

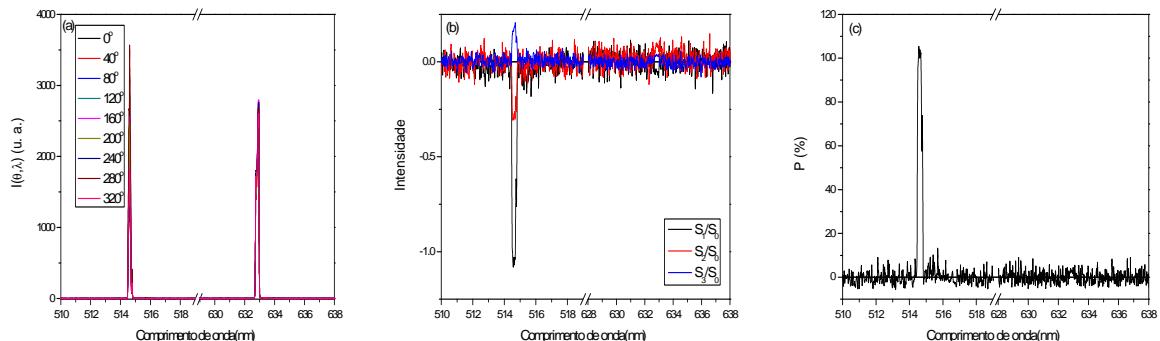


Figura 34.(a) Medidas de intensidade da luz em função do ângulo do retardador quarto de onda. **(b)** Parâmetros de Stokes normalizados ($S_i/S_0; i = 1, 2 \text{ e } 3$) da medida de elipsometria. **(c)** Grau de polarização da luz incidente com linha de base.

A partir da figura 34.b, verifica-se que a luz incidente analisada apresenta os valores esperados para os parâmetros de Stokes normalizados S_0 , pois, no comprimento de onda de 514nm a luz incidente é polarizada linearmente vertical, apresentando assim um alto valor do parâmetro S_1 , e para o comprimento de onda de 633nm não temos valores significativos dos parâmetros de Stokes, o que é esperado já que essa luz é despolarizada. Na figura 34.c temos que a luz apresenta polarização apenas nos comprimentos de onda próximo a 514nm, onde há emissão do laser de argônio, nos demais comprimentos de onda não observamos nenhuma polarização, o que está correto já que o laser de He-Ne com comprimento de onda de 633nm

está despolarizado. Verificamos, portanto, que o acréscimo de uma luz arbitrária descorrelacionada à intensidade total resolve o problema da divisão por zero, nos parâmetros de Stokes normalizados por S_0 e no grau de polarização, nos permitindo uma visualização melhor visualização para uma análise em função do comprimento de onda. Observe que isso pode ser realizado porque a intensidade da linha de base é muito menor que a intensidade da luz emitida pelo composto. Se utilizarmos no cálculo do grau de polarização temos que:

$$P = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^3 S_i^2}}{S_0 + S_{BL}} \approx \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^3 S_i^2}}{S_0} \left(1 + \frac{S_{BL}}{S_0}\right) \quad (9.1)$$

Observe que o termo $\frac{S_{BL}}{S_0}$ é da ordem de 10^{-2} a 10^{-4} , sendo da ordem ou menor que o erro da medida, permitindo-nos utilizar do fato do acréscimo de uma luz arbitrária descorrelacionada em todo o comprimento de onda e resolvendo o problema da inconsistência da razão 0/0 onde não há intensidade de emissão.

9.2 Medidas de elipsometria de emissão da amostra CL5 analisada no comprimento de onda de 624 nm.

A figura 35 apresenta o grau de polarização (figura 35.a) e os parâmetros de Stokes normalizados por S_0 (figura 35.b) em função da temperatura da amostra CL5, de 30°C a 180°C, analisada para o comprimento de onda de 624nm.

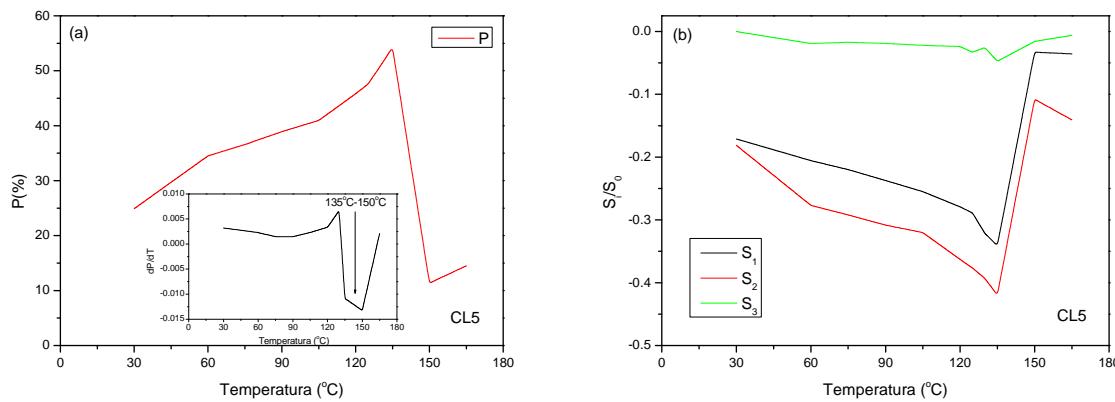


Figura 35.(a) Grau de polarização da amostra CL5 em função da temperatura e no detalhe a derivada do grau de polarização em função da temperatura. (b) Parâmetros de Stokes normalizados por S_0 em função da temperatura da amostra CL5.

A figura c apresenta a elipsidade da luz emitida (figura 36.a) e o ângulo de rotação da elipse (figura 36.b) da luz emitida no comprimento de onda de 624nm em função da temperatura da amostra CL5.

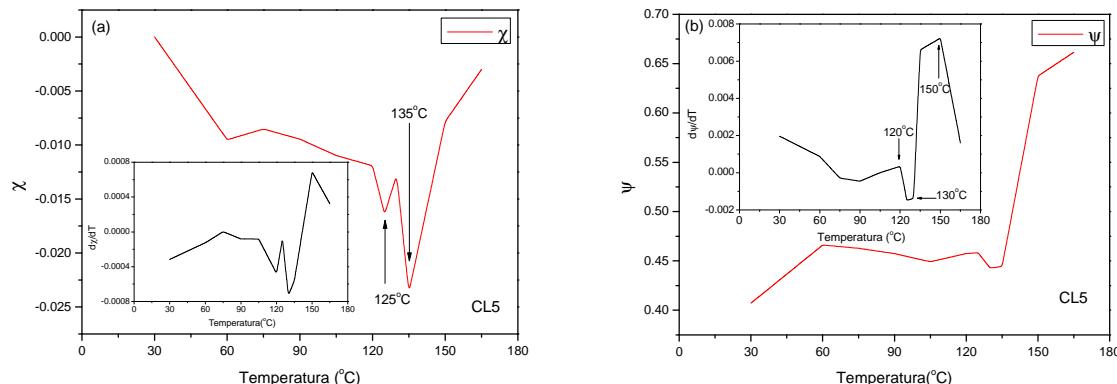


Figura 36.(a) Elipsidade da luz emitida pela amostra CL5 em função da temperatura e no detalhe a derivada da elipsidade em função da temperatura. (b) Ângulo de rotação da elipse da luz emitida em função da temperatura CL5 e no detalhe a derivada do ângulo.

9.3 Parâmetro S_0 em função do comprimento de onda.

Um resultado interessante da elipsometria de emissão é que o parâmetro S_0 é a intensidade total da luz emitida pela amostra, livre de qualquer influência dos componentes ópticos utilizados no aparato experimental. Na figura 37 temos o parâmetro S_0 em função do comprimento de onda e nas diferentes temperaturas da amostra CL3.

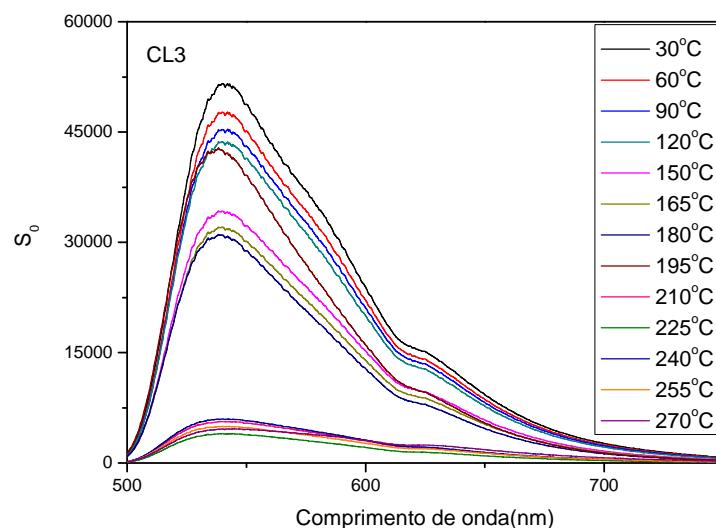


Figura 37 Parâmetro S_0 em função do comprimento de onda e nas diferentes temperaturas da amostra CL3.