

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PAULO ALLIPRANDINI FILHO

EFEITOS DE ORDENAMENTO NA POLARIZAÇÃO DA LUZ EMITIDA POR FILMES DE
POLÍMEROS SEMICONDUTORES

UBERLÂNDIA
2007

PAULO ALLIPRANDINI FILHO

EFEITOS DE ORDENAMENTO NA POLARIZAÇÃO DA LUZ EMITIDA POR FILMES DE
POLÍMEROS SEMICONDUTORES

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Uberlândia
2007

Paulo Alliprandini Filho

“Efeitos de Ordenamentos na Polarização da Luz emitida por Filmes de
Polímeros Semicondutores ”

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

Uberlândia, 28 de Março de 2007.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Alexandre Marletta – Orientador
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior
Instituto de Física – Universidade de São Carlos/USP

DEDICATÓRIA

Às três principais mulheres da minha vida, minha mãe, Maria da Penha, minha esposa, Geysa, e minha filha, Ana Vitória, por fazerem parte da minha vida e pelo carinho e compreensão durante todo esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Dr. Alexandre Marletta, por todo incentivo, perseverança, apoio e confiança em mim depositados.

Ao professores Dr. George Barbosa da Silva e Dra. Raigna Augusta da Silva Zadra Armond, pela grande ajuda com as medidas, comentários e idéias ao longo do trabalho que o enriqueceram.

Ao prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto pela ajuda em resumos e artigos referentes a este trabalho, além da ajuda com as medidas, comentários e idéias.

Ao prof. Dr. Angel Alberto Hidalgo pela ajuda providencial e em especial com o programa Origin, do qual foram feitos os gráficos deste trabalho.

Ao prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela confiança depositada em mim e por nos ceder o uso do laboratório de LNMIS sem restrição.

À biblioteca do Instituto de Física de São Carlos da USP, pelo envio de artigos sempre que necessitei.

Aos meus colegas do Grupo de Polímeros e Sistemas Complexos (GPSC) do Instituto de Física da UFU.

Resumo

Nesse trabalho apresentamos um estudo das propriedades ópticas de filmes ordenados e não ordenados de poli(p-fenileno vinileno) (PPV). Investigamos a influência do ordenamento molecular no estado de polarização da luz emitida por filmes poliméricos de PPV. Para este fim, realizamos um experimento de elipsometria, no escopo da teoria de Stokes para o campo eletromagnético. Os filmes de PPV ordenados foram obtidos pela técnica Langmuir-Blodgett (LB) e os filmes não ordenados foram obtidos pela técnica *casting*, ambos em colaboração com o Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. Através das medidas de elipsometria obtivemos os parâmetros de Stokes da luz emitida, para ambos os filmes, determinando assim o grau de polarização, o ângulo de orientação, a elipticidade e o fator de assimetria. Observamos que os filmes LB (ordenado) emitem luz com alto grau de polarização (~70%), enquanto os filmes *casting* apresentam baixo grau de polarização (~10%). Verificou-se, também, uma emissão de luz circularmente polarizada para ambos os filmes, que depende fortemente dos modos de vibração da rede. Além disso, observamos que os filmes LB apresentam um fator de assimetria 10 vezes maior do que os filmes *casting*. No intuito de explicarmos a emissão circularmente polarizada, apresentada pelos filmes de PPV, empregamos simulações computacionais, tanto para otimizar a estrutura da cadeia polimérica, quanto obter a energia de conformação dos mesmos. Os cálculos foram realizados no programa *HyperChem Release 7 for Windows*. Para otimizar a geometria da cadeia polimérica empregamos o método de mecânica molecular com campo de força AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*). As energias conformacionais foram obtidas utilizando o método semi-empírico AM1 (*Austin Model 1- single point*). Foi observado um ângulo de torção imprópria para ambos os modelos simulados, mostrando a possibilidade de quebra de simetria do PPV, o que possivelmente explica a emissão de luz circularmente polarizada. A diferença em energia das estruturas encontradas, em relação ao PPV com geometria plana, foi da ordem de $1eV$, que explica a perda do estado de polarização nas réplicas de fônons. Além disso, os ângulos de torção imprópria para o *casting* foram da ordem de duas vezes menor do que para o LB, fornecendo uma possível explicação de porque o LB tem uma emissão polarizada circularmente maior do que o do *casting*.

Palavras-chaves: parâmetros de Stokes; elipsometria; poli(*p*-fenileno vinileno).

Abstract

This work reports on the study about the optical properties of oriented and non-oriented poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) films. We investigated the influence of the molecular organization on the state of polarization of the emitted light of PPV films. To accomplish this task we performed ellipsometry experiments in the scope of the Stokes theory for electromagnetic field. The oriented films of PPV had been produced via Langmuir-Blodgett technique (LB), while the non-oriented one had been produced via casting technique, both in association with Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo. Through the ellipsometry experiments we obtain the Stokes parameters of emitted light for PPV films. That allows us to obtain the polarization degree, the angle orientation, the ellipticity and the asymmetry factor. We observe that the LB films (oriented) emit light with high degree of polarization ($\sim 70\%$), in the other hand the casting films present low degree of polarization ($\sim 10\%$) in the emitted light. For both films, it was, also, verified a circularly polarized light emission; the LB films present a dissymmetry factor 10 times higher than casting films. We also observe that the dissymmetry factor strongly depend on the lattices vibration modes. In order to explain the PPV circular polarization light emission, we performed the computational simulations to calculate polymeric chain structure and to obtain the energies for the molecular conformation. The calculations were implemented with HyperChem Release 7 for Windows software. The geometry structure for polymers we employed the molecular mechanics method using AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) force field. To obtain the conformational energies we use AM1 (Austin Model 1) calculation in the single point option. The results showed an improper torsion angle for both models simulated; this can be explain a possible PPV symmetry break, in which possibly to explain the PPV circular light emission. The energy difference found between the structures and PPV with planar geometry is around $1.0eV$ that explains the polarization state lost with the phonon replicas. We also compared the improper torsion angles; the casting films exhibit a value twice times less than the LB films. This result furnish a possible explanation for the higher circularly polarized light presented by LB films.

Keywords: Stokes parameters; ellipsometry; poli(*p*-phenylene vinylene).

Lista de Figuras

Figura 1.1.1. Representação esquemática das propriedades ópticas de emissão de filmes ordenados de PPV.....	5
Figura 2.1.1. Diagrama de Perrin-Jablonski com a indicação dos processos possíveis que ocorrem entre a absorção e a emissão da luz.....	9
Figura 2.1.2. Diagrama de energia dos orbitais moleculares e as transições eletrônicas possíveis.	13
Figura 2.1.3. Diagramas de energia molecular em função da distância inter-nucleos com as transições verticais (princípio de Franck-Condon), onde mostra uma transição eletrônica pura, transição 0-0 (a) e uma transição eletrônica e vibracional 0-2 (b).	15
Figura 2.1.4. Representação esquemática da estrutura química do PPV.....	16
Figura 2.1.5. Representação esquemática dos processos de transporte de carga na banda de condução via: (1) difusão de carga, (2) tunelamento, (3) transferência de energia e/ou (4) mecanismo de recombinação não radiativa, captura dos portadores via <i>traps</i> , e emissão.	17
Figura 2.1.6 Montagem experimental para a medida de anisotropia, com excitação paralela ($P_{//}$) e perpendicular (P_{\perp}) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção vertical do filme (no caso do LB direção de imersão).....	20
Figura 2.2.1. Representação de uma luz elipticamente polarizada.....	23
Figura 2.2.2. (a) Luz polarizada linearmente e (b) luz polarizada circularmente.	25
Figura 2.3.1. Representação esquemática da transmitância de um feixe de luz polarizada através de um polarizador.	28
Figura 2.3.2. Representação de p em termos de funções trigonométricas	34
Figura 2.3.3. Representação esquemática da propagação de um campo elétrico através de um defasador.....	35
Figura 2.3.4. Rotação das componentes do campo óptico por um rotator.	38
Figura 2.3.5. Derivação da matriz de Mueller para componentes polarizadas rodadas.	40
Figura 2.4.1. Medida dos parâmetros de Stokes usando um defasador quarto-de-onda giratório e um polarizador linear.....	45

Figura 3.1.1. Esquema 1: Rota de síntese química do polímero precursor do PPV, o PTHT. Esquema 2: estrutura química final esperada após o processo de polimerização do PTHT.	60
Figura 3.2.1. Representação esquemática de um sistema KSV-5000 para formação de filmes de Langmuir e LB., em destaque o substrato mostrando a direção do <i>dip</i> , ou seja, a direção em que o substrato é mergulhado na cuba.....	61
Figura 3.4.1. Esquema do processo de conversão do PPV à baixa temperatura.	63
Figura 3.5.1. Montagem do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência.	64
Figura 3.5.2. Processo de fluorescência atômica com a emissão de um fóton.....	65
Figura 3.5.3. Montagem do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência polarizada	65
Figura 3.6.1. Montagem experimental para a medida de absorção.....	66
Figura 3.6.2 Espectro de emissão da lâmpada utilizada para as medidas de absorção.	67
Figura 3.6.3. Montagem experimental para a medida de absorção polarizada, sendo que neste caso foram utilizados dois polarizadores com diferentes eixos de transmissão.....	67
Figura 3.7.1. Montagem do experimento de elipsometria, onde o eixo rápido do compensador foi colocado inicialmente paralelo ao polarizador.....	68
Figura 3.8.1. Montagem experimental para a verificação da lei de Malus.	69
Figura 3.9.1 Anel de benzeno feito no programa <i>HyperChem Release 7 for Windows</i> , onde o azul representa o átomo de carbono e o branco o de hidrogênio.....	71
Figura 3.9.2 Anel de benzeno otimizado com o método de mecânica molecular e campo de força AMBER.....	71
Figura 3.9.3 Unidade do PPV para a construção dos polímeros.	71
Figura 3.9.4 Unidade para a construção do PPV, com a geometria otimizada pelo método de mecânica molecular e campo de força AMBER.	72
Figura 4.1.1 Absorção dos polarizadores com os eixos de transmissão paralelo e perpendicular à direção vertical dos filmes.....	73
Figura 4.1.2 Experimento de absorção para dois polarizadores cruzados.....	74
Figura 4.1.3 (a) Absorção e (b) transmitância dos polarizadores cruzados, isto é, com os eixos de transmissão perpendiculares um em relação ao outro, em destaque a transmitância dos polarizadores cruzados de 550nm a 650nm.....	75

Figura 4.1.4 Espectros de absorção para o <i>casting</i> , o <i>casting</i> com polarizador perpendicular à direção vertical do filme e para o <i>casting</i> com polarizador com direção paralelo à direção vertical do filme, onde as linhas dos espectros estão deslocadas uma em relação à outra, para melhor visualização dos espectros.	76
Figura 4.1.5. Parâmetro β em função do comprimento de onda para o filme <i>casting</i>	77
Figura 4.1.6. Espectros de absorção para o LB e com luz incidente paralela e perpendicular à direção de imersão do filme.	77
Figura 4.1.7. O parâmetro β em função do comprimento de onda para o filme LB.	78
Figura 4.1.8 Parâmetro β em função do comprimento de onda para o filme LB obtidos na referencia.	79
Figura 4.2.1. Espectros de luminescência para filmes (a) <i>casting</i> a 10K, (b) <i>casting</i> a 300K, (c) LB-PPV a 10K e (d) LB-PPV a 300K.	80
Figura 4.2.2 Medidas de fotoluminescência polarizada para o <i>casting</i> com (a) excitação paralela ($P_{//}$) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}) e (b) excitação perpendicular (P_{\perp}) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}).	81
Figura 4.2.3 Valor da anisotropia (r) em função do comprimento de onda para o <i>casting</i> , onde a linha tracejada indica apenas o zero para o eixo da anisotropia (r).	81
Figura 4.2.4 Medidas de fotoluminescência polarizada para o LB com (a) excitação paralela ($P_{//}$) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}) e (b) excitação perpendicular (P_{\perp}) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}).	82
Figura 4.2.5 Valor da anisotropia (r) em função do comprimento de onda para o filme LB, onde a seta tracejada indica que o valor da anisotropia, em média, diminui quando se vai do zero fônon para as réplicas vibracionais.	83
Figura 4.3.1. Verificação da lei de Malus. Intensidade normalizada da luz PL pelo LB, com o polarizador rodando. (a) Excitação paralela à direção de mergulho do LB e (b) excitação perpendicular à direção de mergulho do LB. A linha cheia (vermelha) representa a curva ajustada pela equação (2.5.47).	84
Figura 4.3.2. Verificação da Lei de Malus. Intensidade normalizada da PL emitida pelo <i>casting</i> com o polarizador rodando, com a escala da intensidade de 0,94 a 1,01.	86
Figura 4.3.3 Espectros de CD para a (a) cubeta e para o (b) precursor.	87

Figura 4.3.4 Espectro de dicroísmo circular (CD) para um filme <i>casting</i> -PPV.....	88
Figura 4.3.5 Espectro de dicroísmo circular (CD) para um filme LB-PPV. As linhas de base das curvas de CD foram deslocadas para melhor visualização dos espectros.	89
Figura 4.4.1. Medidas de elipsometria para o <i>casting</i> -PPV, com excitação de 458nm, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 6333 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).	90
Figura 4.4.2. Posição em que a amostra foi colocada em relação ao polarizador: (a) <i>dip</i> paralelo à excitação e (b) <i>dip</i> perpendicular à excitação, veja também a figura 3.2.1.....	93
Figura 4.4.3. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 458nm, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 633nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).....	94
Figura 4.4.4. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 458nm, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).....	95
Figura 4.5.1 Polímero de PPV com 10 monômeros.	103
Figura 4.5.2 Polímero plano de PPV com geometria otimizada com o método de mecânica molecular e energia calculada com o método semi-empírico AM1. Para este polímero temos o ângulo de torção imprópria de 0°, mostrando que ele é plano, e energia igual a - 17674,556032kcal/mol.	104
Figura 4.5.3 Unidade para construir o polímero de PTHT. Em azul representa o átomo de carbono, o branco o de hidrogênio, o amarelo o enxofre e o verde o cloro.....	104
Figura 4.5.4 Unidade para construir o polímero de PTHT com a geometria otimizada.	104
Figura 4.5.5 Polímero de PTHT com dez monômeros.....	105
Figura 4.5.6 Polímero de PTHT com a geometria otimizada.....	105
Figura 4.5.7 Polímero de PPV, onde foram retirados os tiofenos mas mantido os HCl.	106
Figura 4.5.8 Polímero de PPV com a estrutura otimizada mantendo HCl.....	106
Figura 4.5.9 Polímero do <i>casting</i> -PPV, onde foram retirados os HCl, sem alterar a geometria anterior da figura 4.5.8.	106
Figura 4.5.10 Polímeros de PTHT onde seis contra-íons de cloro substituídos por DBS de maneira aleatória, na verdade foram feitas substituições de 1 a 10 contra-íons de cloro por DBS, as outras figuras se encontram no apêndice D.....	107

Figura 4.5.11 Polímero de PTHT, com seis contra-íons de cloro substituídos por seis DBS e com a geometria otimizada com o método de mecânica molecular com campo de força AMBER, outras geometrias com outros números de substituições se encontram no apêndice D.	107
Figura 4.5.12 Polímero de PPV, onde foram mantidos seis DBS e quatro HCL e os tiofenos foram retirados.....	108
Figura 4.5.13 Estrutura da figura 4.5.12 otimizada utilizando a mecânica molecular com campo de força AMBER.....	108
Figura 4.5.14 Estrutura do LB, no caso de seis DBS incorporarem ao precursor, onde foram retirados os HCL e os DBS, sem ter sua geometria alterada, depois que esta foi otimizada anteriormente.....	109
Figura 4.5.15 Gráfico da diferença de energia entre a forma planar do PPV e o LB, e do ângulo de torção imprópria em função do número de DBS incorporado ao precursor.....	110
Figura C.1. Verificação da lei de Malus. Intensidade normalizada da luz emitida pelo LB, com o polarizador rodando; (a) excitação paralela à direção de mergulho do LB; (b) excitação perpendicular à direção de mergulho do LB. A linha cheia (vermelha) representa a curva ajustada pela equação (2.5.47).....	125
Figura C.2. Verificação da lei de Malus. Intensidade normalizada da luz emitida pelo LB, com o polarizador rodando; (a) excitação paralela à direção de mergulho do LB; (b) excitação perpendicular à direção de mergulho do LB. A linha cheia (vermelha) representa a curva ajustada pela equação (2.5.47).....	126
Figura C.3. Verificação da lei de Malus. Intensidade normalizada da luz emitida pelo LB, com o polarizador rodando; (a) excitação paralela à direção de mergulho do LB; (b) excitação perpendicular à direção de mergulho do LB. A linha cheia (vermelha) representa a curva ajustada pela equação (2.5.47).....	127
Figura C.4. Medidas de elipsometria para o <i>casting</i> -PPV, com excitação de 458nm, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).....	128
Figura C.5. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 490nm e <i>dip</i> na direção vertical, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 633 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).	129

- Figura C.6.** Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 490nm e *dip* na direção vertical, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7). 130
- Figura C.7.** Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 458nm e *dip* na direção horizontal, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 633 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7). 131
- Figura C.8.** Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 458nm e *dip* na direção horizontal, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7). 132
- Figura C.9.** Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 490nm e *dip* na direção horizontal, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 633 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7). 133
- Figura C.10.** Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 490nm e *dip* na direção horizontal, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7). 134
- Figura D.1** Polímeros de PTHT com a geometria otimizada antes das substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo que os contra-íons de cloro foram substituídos por (a) um, (b) dois e (c) três DBS; onde o azul representa o carbono, o amarelo o enxofre, o verde o cloro, o vermelho oxigênio e o roxo o sódio.....135
- Figura D.2** Polímeros de PTHT com a geometria otimizada antes das substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo que os contra-íons de cloro foram substituídos por (a) quatro, (b) cinco e (c) sete DBS. 136
- Figura D.3** Polímeros de PTHT com a geometria otimizada antes das substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo que os contra-íons de cloro foram substituídos por (a) oito, (b) nove e (c) dez DBS..... 137
- Figura D.4** Polímeros de PTHT com a geometria otimizada, utilizando MM com campo de força AMBER, após as substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo o número de DBS presentes de (a) um, (b) dois e (c) e três..... 138
- Figura D.5** Polímeros de PTHT com a geometria otimizada, utilizando MM com campo de força AMBER, após as substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo o número de DBS presentes de (a) quatro, (b) cinco e (c) e sete. 139

- Figura D.6** Polímeros de PTHT com a geometria otimizada, utilizando MM com campo de força AMBER, após as substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo o número de DBS presentes de (a) oito, (b) nove e (c) dez..... 140
- Figura D.7** Polímero de PPV, onde foram retirados os tiofenos mas mantido os HCl e os DBS, com (a) um DBS e nove HCl, (b) dois DBS e oito HCl e (c) três DBS e sete HCl. 141
- Figura D.8** Polímero de PPV, onde foram retirados os tiofenos mas mantido os HCl e os DBS, com (a) cinco DBS e cinco HCl, (b) sete DBS e três HCl e (c) oito DBS e dois HCl. 142
- Figura D.9** Polímero de PPV, onde foram retirados os tiofenos mas mantido os HCl e os DBS, com (a) oito DBS e dois HCl, (b) nove DBS e um HCl e (c) dez DBS. 143
- Figura D.10** Polímero de PPV com a geometria otimizada através do método de MM com campo de força AMBER mantendo (a) um DBS e nove HCl, (b) dois DBS e oito HCl e (c) três DBS e sete HCl. 144
- Figura D.11** Polímero de PPV com a geometria otimizada através do método de MM com campo de força AMBER mantendo (a) quatro DBS e seis HCl, (b) cinco DBS e cinco HCl e (c) sete DBS e três HCl. 145
- Figura D.12** Polímero de PPV com a geometria otimizada através do método de MM com campo de força AMBER mantendo (a) oito DBS e dois HCl, (b) nove DBS e um HCl e (c) dez DBS. 146
- Figura D.13** Estruturas do LB, onde foram retirados os HCl e os DBS, sem ter sua geometria alterada, depois que estas foi otimizadas anteriormente, para os casos onde foram incorporados ao precursor (a) um, (b) dois, (c) três, (d) quatro, (e) cinco, (f) sete, (g) oito, (h) nove e (i) dez DBS. 147

Lista de Tabelas

Tabela 4.3.1. Parâmetros da equação (2.5.47), lei de Malus, para diferentes comprimentos de onda na região de emissão do filme <i>LB</i>	85
Tabela 4.3.2. Parâmetros da equação (2.5.47), Lei de Malus, para o <i>casting</i> , obtidos a partir do gráfico da figura 4.3.2.....	86
Tabela 4.4.1 Dados a respeito da polarização obtidos a partir dos gráficos das figuras 4.4.1 (a) e (b) e C.4 (a) e (b) (veja o apêndice C), e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8).	92
Tabela 4.4.2 Dados a respeito da polarização obtidos a partir dos gráficos das figuras 4.4.3 e 4.4.4, e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8).....	96
Tabela 4.4.3 Parâmetros de Stokes obtidos a partir dos gráficos das figura 4.4.3 e figura 4.4.4, e das equações (2.4.7) e (2.4.8).....	96
Tabela 4.4.4 Dados a respeito da polarização obtidos a partir das figura C.5 e figura C.6 (veja o apêndice C), e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8)	99
Tabela 4.4.5 Parâmetros de Stokes obtidos a partir das figuras C.5 e C.6 , e das equações (2.4.7) e (2.4.8).....	99
Tabela 4.4.6 Dados a respeito da polarização obtidos a partir das figuras C.7 e C.8 (veja o apêndice C), e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8).	100
Tabela 4.4.7 Parâmetros de Stokes obtidos a partir das figuras C.7 e C.8 (veja o apêndice C), e das equações (2.4.7) e (2.4.8).	100
Tabela 4.4.8 Dados a respeito da polarização obtidos a partir das figuras C.9 e C.10 (veja o apêndice C), e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8)	101
Tabela 4.4.9 Parâmetros de Stokes obtidos a partir das figuras C.9 e C.10 (veja o apêndice C), e das equações (2.4.7) e (2.4.8).	101
Tabela 4.5.1 Ângulo de torção imprópria usando MM com campo de força AMBER e a energia total calculada com o método semi-empírico AM1.	109

Lista de Abreviaturas

- GPSC:** Grupo de Polímeros e Sistemas Complexos
- LNMIS:** Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores
- INFIS:** Instituto de Física
- UFU:** Universidade Federal de Uberlândia
- IFSC-USP:** Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo
- LED:** Diodo emissor de luz (*Light Emitting Diode*)
- HOMO:** Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- LUMO:** Orbital Molecular mais baixo não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- PL:** Fotoluminescência (*Photoluminescence*)
- AO:** Absorção Óptica
- PPV:** poli(*p*-fenileno vinileno)
- PTHT:** poli (cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)
- DBS:** dodecilbenzeno sulfonado.
- LB:** Langmuir-Blodgett
- LHP:** Luz polarizada linearmente horizontalmente (*Linear Horizontal Polarized Light*)
- LVP:** Luz polarizada linearmente verticalmente (*Linear Vertical Polarized Light*)
- RCP:** Luz Polarizada Circularmente Direita (*Right Circularly Polarized Light*)
- LCP:** Luz Polarizada Circularmente Esquerda (*Left Circularly Polarized Light*)
- CD:** dicroísmo circular (circular dichroism)
- MM:** Mecânica Molecular
- AMBER:** Construção Assistida de Modelos com Refinamento de Energia (do inglês Assisted Model Building with Energy Refinement).
- AM1:** Austin Model 1
- DFT:** Teoria de Densidade Funcional (do inglês Density Functional Theory)

Lista de Símbolos

- π : orbital molecular ligante
 π^* : orbital molecular antiligante
 σ : ligação atômica entre átomos de carbono
 $\pi \rightarrow \pi^*$: banda de energia dos estados ligantes
 $A(\lambda)$: Absorbância
 $a(\lambda)$: coeficiente de absorção
 $\mathcal{A}(\lambda)$: coeficiente de absorção molar
 $\alpha(\lambda)$: coeficiente de absorção neperiano
 $\sigma(\lambda)$: seção de choque da absorção molar
 T : temperatura
 λ : comprimento de onda
 I, I_0 : intensidade de emissão
 n : grau de conjugação
 r : fator de anisotropia
 g : fator de assimetria
 S_0, S_1, S_2 e S_3 : parâmetros de Stokes
 E : campo elétrico
 ω : frequência angular
 ψ : ângulo de orientação
 χ : elipticidade
 P : grau de polarização
 M : Matriz de Mueller
 J : Matriz de Jones
 $//$: paralelo à direção de imersão do filme LB
 \perp : perpendicular à direção de imersão do filme LB

Sumário

1	Capítulo 1	4
1.1	Introdução.....	4
2	Fundamentos Teóricos.....	8
2.1	Absorção, Emissão, Assimetria e Anisotropia de Polímeros Conjugados	8
2.1.1	Introdução.....	8
2.1.2	Absorção e Emissão	8
2.1.2.1	Transições Radiativas e não Radiativas.....	8
2.1.2.2	Efeitos da Temperatura na Emissão	10
2.1.2.3	Efeitos da Estrutura Molecular sobre a Fluorescência	10
2.1.3	Absorção.....	12
2.1.3.1	Tipos de Transições Eletrônicas em Moléculas Poliatômicas.....	12
2.1.3.2	A Lei de Beer-Lambert.....	13
2.1.3.3	Regras de Seleção.....	14
2.1.3.4	O Princípio de Franck-Condon.....	14
2.1.4	Modelo Físico	16
2.1.5	Dicroísmo Linear.....	18
2.1.6	Fator de Assimetria.....	19
2.1.7	Anisotropia	19
2.2	Os Parâmetros de Stokes da Polarização.....	21
2.2.1	Introdução.....	21
2.2.2	Parâmetros de Stokes.....	21
2.3	A Matriz de Mueller para Elementos Ópticos.....	28
2.3.1	Introdução.....	28
2.3.2	A Matriz de Mueller de um Polarizador.....	30
2.3.3	A Matriz de Mueller de um Defasador.....	35
2.3.4	A Matriz de Mueller para um Polaróide Rodado	37
2.3.5	A Matriz de Mueller para Componentes de um Polarizador Rodado.....	40
2.4	Métodos para Medidas dos Parâmetros de Stokes	44
2.4.1	Introdução.....	44

2.4.2	Análise de Fourier usando um Defasador Quarto-de-Onda Giratório.....	44
2.5	Matriz de Jones e Lei de Malus.....	47
2.5.1	Introdução.....	47
2.5.2	O Vetor de Jones.....	47
2.5.3	As Matrizes de Jones.....	52
2.5.4	A Lei de Malus.....	54
2.6	Mecânica Molecular e Métodos de Química Quântica.....	56
2.6.1	Introdução.....	56
2.6.2	Campos de Força.....	56
2.6.3	Métodos de Química Quântica.....	58
2.6.4	Ângulos de torção e Ângulos de Torção imprópria.....	59
3	Materiais e Métodos.....	60
3.1	Síntese do PPV.....	60
3.2	Filmes de Langmuir e Lagmuir-Blougett.....	61
3.3	Filmes <i>Casting</i>	62
3.4	Processo de Conversão Térmica do PPV.....	63
3.5	Fotoluminescência.....	64
3.6	Absorção.....	66
3.7	Elipsometria.....	68
3.8	Verificação da Lei de Malus para a Luz Polarizada.....	69
3.9	Mecânica Molecular e Métodos de Química Quântica.....	70
4	Resultados e Discussões.....	73
4.1	Absorção.....	73
4.2	Fotoluminescência.....	79
4.3	Lei de Malus.....	83
4.4	Elipsometria.....	89
4.5	Mecânica Molecular e Métodos de Química Quântica.....	103
5	Conclusões.....	112
6	Referências.....	114
7	Apêndices.....	121
A.	Dedução da Lei de Beer-Lambert.....	121

B. Lei de Malus Generalizada.....	122
C. Gráficos	125
D. figuras das Simulações do LB-PPV com Mecânica Molecular.....	135
E. Resumos e Artigos.....	148

1 Capítulo 1

1.1 Introdução

Polímeros são moléculas extensas com elevada massa molecular resultante da polimerização de unidades estruturais menores chamadas monômeros [1-2]. Polímeros conjugados são aqueles que têm ligações duplas não-saturadas e separadas alternadamente por ligações simples saturadas na cadeia principal [3]. Estes são, geralmente, denominados semicondutores orgânicos com um grande potencial de aplicação tecnológica. A utilização destes materiais como camada ativa, através de seu processamento na forma de filmes finos, permite a fabricação de dispositivos eletroluminescentes que vão desde os diodos emissores de luz (LED) a células fotovoltaicas [4-5]. Propriedades semicondutoras em materiais orgânicos não são fatos novos, entretanto, o estudo da física de semicondutores e as aplicações apresentadas por estes materiais é bastante recente, por apresentarem um baixo custo de produção e processabilidade em forma de filmes finos. Estas facilidades permitem a aplicação imediata na eletrônica de filmes finos e estudo das propriedades básicas relacionadas à Física de Semicondutores.

A luz emitida de materiais amorfos desordenados ou de uma superfície orgânica parcialmente cristalina é, em geral, despolarizada. O controle do estado de polarização da luz transmitida ou emitida em semicondutores orgânicos é de grande interesse quanto as suas possíveis aplicações tecnológicas. Dispositivos moleculares ativos, capazes de emitir luz com polarização linear e circular, são necessários na indústria de informação (processamento e armazenamento óptico, *displays*). Como exemplo, na figura 1.1.1 mostra de forma esquemática, as possibilidades de emissão de um filme ordenado de poliparafenileno (PPV). Estes dispositivos ainda necessitam de uma atividade de pesquisa mais intensa e desenvolvimento para que sejam integrados ao processo produtivo. Uma aplicação imediata seria a utilização das propriedades de emissão de luz linearmente polarizada destes materiais juntamente com *displays* de cristal líquido, agindo como uma fonte de luz. No caso alternativo de polímeros emissores de luz, ainda permanecem questões abertas a serem exploradas em aplicações práticas [6].

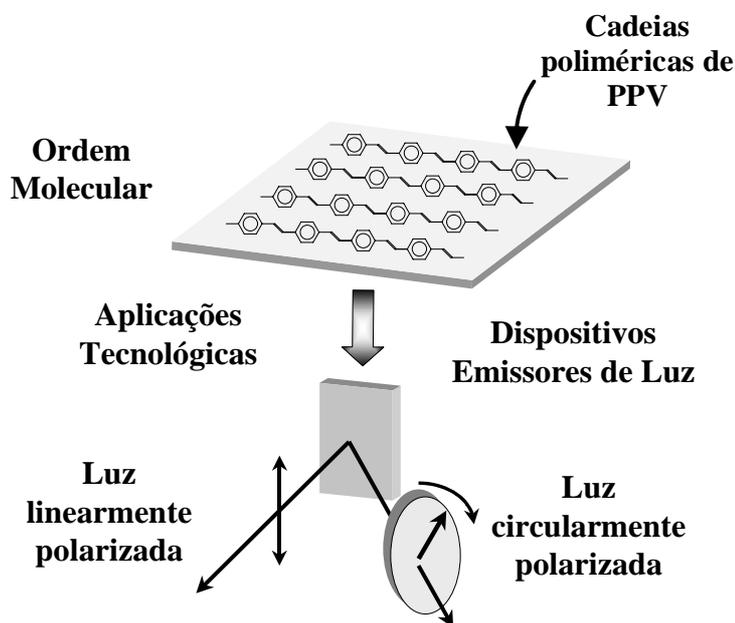


Figura 1.1.1. Representação esquemática das propriedades ópticas de emissão de filmes ordenados de PPV.

A polarização da luz emitida por polímeros conjugados está fortemente ligada com a ordem estrutural de suas cadeias [6]. Muitos trabalhos científicos têm sido publicados a respeito da polarização da luz emitida e de como alterar a estrutura de ordenamento dos filmes poliméricos, através de estiramento e outras técnicas, correlacionando o estado de polarização da luz emitida e a morfologia do filme polimérico [6-12]. Mas pouco se tem publicado a respeito da determinação do estado de polarização da luz emitida por esses filmes.

A elipsometria é uma técnica de caracterização de superfícies ou filmes, sendo baseada na mudança no estado de polarização da luz quando um feixe de luz é refletido ou transmitido através de uma interface ou de um filme. Para comprimentos de ondas e intensidade apropriadamente escolhidos, a elipsometria tem um caráter não perturbativo, ou seja, ela não afeta a maioria dos processos eletrônicos (ou transições), requerendo apenas uma fonte de luz de baixa potência, o que rende à elipsometria uma ferramenta conveniente para medidas *in-situ* [13-14]. Neste trabalho, foi realizado medidas de emissão e absorção em polímeros conjugados orientados e não orientados. Também, foi utilizado o experimento de elipsometria para luz emitida e, então, obter os parâmetros de Stokes. Desse modo, descrever completamente o estado de polarização da luz emitida por estes polímeros, através de características como: fator de

assimetria, grau de polarização, ângulo de orientação e a *elipticidade*. Outro diferencial foi o de realizar o experimento de elipsometria para a emissão, o que permite observar os processos de transferência de energia entre a excitação e a emissão. O que não é possível pela técnica de elipsometria convencional na região de absorção. Também foi utilizado o modelo de mecânica molecular com campo de força AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*), para simular a geometria dos polímeros, como objetivo de explicar, qualitativamente, a quebra de simetria da forma planar do PPV e, portanto, a emissão de luz circularmente polarizada. Além da mecânica molecular, foi utilizado o método semi-empírico AM1 (*Austin Model 1*), para calcular a energia total das estruturas simuladas e verificar a diferença de energia entre suas formas geométricas.

No capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica deste trabalho. Sendo que na seção 2.1 são discutidos os processos de absorção e emissão, importantes para a caracterização óptica dos filmes poliméricos, e a assimetria e anisotropia de emissão, conceitos de grande interesse para obter informações a respeito da emissão circularmente polarizada e do ordenamento molecular das cadeias depositadas. Já a seção 2.5 é feita uma revisão das matrizes de Jones, das quais se obtém a Lei de Malus, lei que permite verificar o grau de polarização linear de uma luz emitida, entretanto não permite descrever completamente o estado de polarização dessa luz emitida, sendo necessário um experimento de elipsometria. Desse modo, nas seções 2.3 e 2.4 são discutidos a teoria dos parâmetros de Stokes e o método experimental de obtê-los. Estes parâmetros são de grande importância para descrever completamente o estado de polarização da luz emitida, onde se verificou que os filmes de PPV, Langmuir-Blodgett (LB) e *casting*, apresentam uma parte de luz emitida circularmente polarizada. A seção 2.6 trata de uma tentativa de explicar a emissão circularmente polarizada do PPV através do método de mecânica molecular e o campo de força AMBER, que foi utilizado para simular a geometria dos polímeros de *casting*-PPV e LB-PPV, proporcionando uma idéia, qualitativa, a princípio, da quebra de simetria destes polímeros em relação à forma planar do PPV. Já a seção 2.6.3 trata brevemente do método semi-empírico AM1, que foi utilizado para calcular a energia total do polímero de PPV em sua forma planar e as energias totais do *casting* e do LB; calculando a diferença de energia entre o PPV em sua forma planar e em sua forma não planar. O capítulo 3 trata dos materiais, métodos e equipamentos utilizados nesse trabalho, para a caracterização dos filmes poliméricos. Neste é descrito os experimentos de fotoluminescência, absorção, lei de Malus, elipsometria e a

metodologia dos cálculos utilizando a mecânica molecular e o método semi-empírico (descreve ainda qual o procedimento das simulações). No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões das medidas experimentais para o filme *casting* e LB, verificando o efeito do ordenamento dos filmes. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e considerações finais. Por último, o capítulo 7, que é o apêndice são apresentados alguns gráficos dos resultados obtidos, além de uma dedução para a lei de Beer-Lambert e também uma discussão da lei de Malus em sua forma mais geral. Estão presentes também algumas figuras obtidas pelo método de mecânica molecular simulando o filme LB.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Absorção, Emissão, Assimetria e Anisotropia de Polímeros Conjugados

2.1.1 Introdução

Dentre os polímeros semicondutores, o poli(*p*-fenileno vinileno), ou o PPV, tem destaque, por se tratar de um polímero semicondutor emissor de luz [4-5,15-18]. O conhecimento das propriedades ópticas e morfológicas dos filmes PPV tem grande importância na construção de dispositivos eletro-ópticos mais eficientes[19] e na determinação de suas propriedades eletrônicas fundamentais.

2.1.2 Absorção e Emissão

2.1.2.1 *Transições Radiativas e não Radiativas*

Os processos que ocorrem entre a absorção e a emissão da luz são usualmente ilustrados pelo diagrama de Perrin-Jablonski (figura 2.1.1). Este diagrama é conveniente para ilustrar, de um modo simples, os processos possíveis: absorção de fótons, conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistemas, fosforescência, fluorescência atrasada e transições tripleto-tripletto (figura 2.1.1).

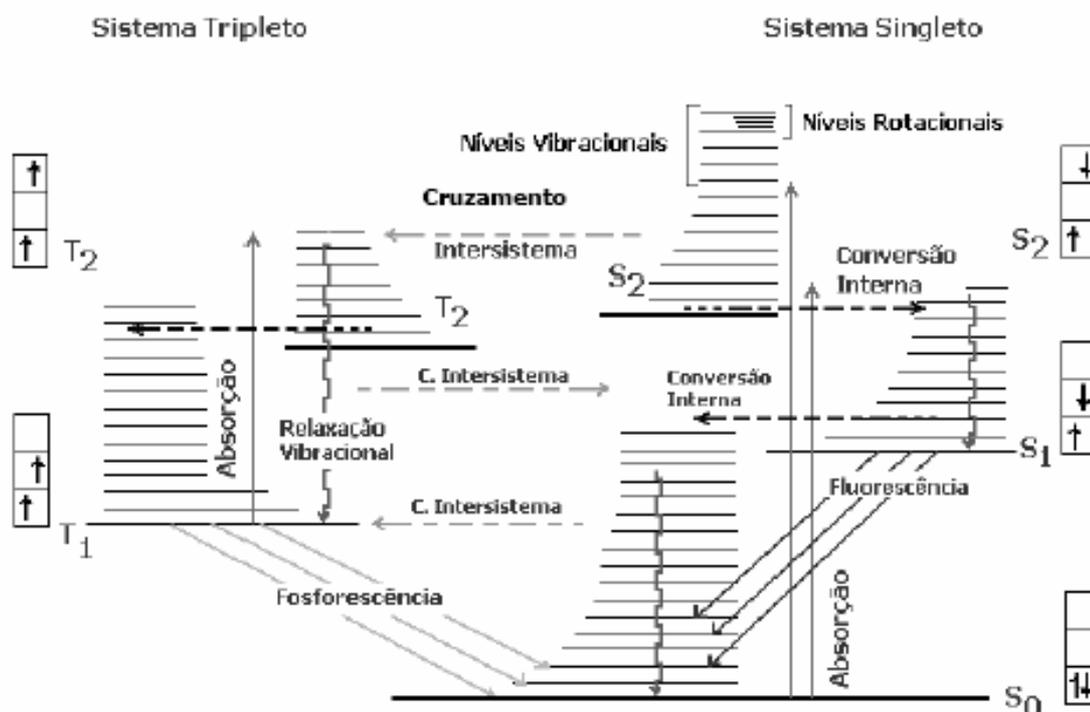


Figura 2.1.1. Diagrama de Perrin-Jablonski com a indicação dos processos possíveis que ocorrem entre a absorção e a emissão da luz.

Dentre os processos de transição radiativa temos:

- (i) *Fluorescência*: que consiste em uma transição de mesma multiplicidade de spin, com curta duração ($\sim 10^{-8}$ s);
- (ii) *Fosforescência*: que consiste em transições entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin com longa duração ($\sim 10^{-5}$ s);
- (iii) *Fluorescência atrasada*: que tem a mesma distribuição espectral da fluorescência normal, porém com uma constante de decaimento muito superior, isto ocorre porque as moléculas permanecem no estado tripleto antes de decair.

Dentre os processos de transições não radiativas temos:

- (i) *Absorção de um fóton*: que consiste na promoção de um elétron de um orbital da molécula no estado fundamental para um orbital não ocupado de maior energia pela absorção de um fóton;

- (ii) *Conversão interna*: que são transições entre os estados de mesma multiplicidade ($S_p - S_{p-1}$ e $T_p - T_{p-1}$) com $p \geq 1$, onde a molécula passa de um baixo nível vibracional de um estado excitado superior para um alto nível vibracional de um estado excitado inferior;
- (iii) *Cruzamentos de intersistemas*: que são transições entre estados de multiplicidades diferentes ($S_1 - T_p$; $T_1 - S_0$; $T_1 - S_j$; $S_p - T_p$) com $p \geq 1$;
- (iv) *Transições tripleto-tripletto*: que são transições entre estados excitados. Uma vez que uma molécula é excitada e alcança o estado tripleto T_1 , esta pode absorver um outro fóton e ir para um outro estado tripleto T_2 . Estas transições podem ser observadas contanto que a população das moléculas no estado do tripleto seja grande o suficiente, que pode ser conseguido pela iluminação com um pulso de luz intenso.

2.1.2.2 *Efeitos da Temperatura na Emissão*

Em geral, o aumento da temperatura tem como conseqüência um decréscimo rendimento quântico da fluorescência e no tempo de vida médio do estado excitado, isto se deve ao fato de que os processos não radiativos com agitação térmica são mais eficientes a altas temperaturas.

2.1.2.3 *Efeitos da Estrutura Molecular sobre a Fluorescência*

A estrutura molecular tem forte influência sobre a fluorescência, podendo ter ação direta ou indireta sobre esta. Vários fatores atuam de maneira complexa impossibilitando muitas vezes que generalizações sejam feitas [20]. Alguns destes fatores são [21]:

- (i) *Extensão da conjugação*: a maioria dos compostos fluorescentes são aromáticos, poucos compostos alifáticos saturados também são fluorescentes. Geralmente, um aumento no grau de conjugação permite um deslocamento no espectro de absorção

e de fluorescência para comprimentos de ondas maiores, além de aumentar o rendimento quântico da fluorescência.

- (ii) *Hidrocarbonetos aromáticos substituídos*: para este caso se pode ter presença de átomos pesados e de substituintes doadores de elétrons. Em geral, a presença de átomos pesados como substituintes resulta na extinção da fluorescência. Mas, o efeito dos átomos pesados pode ser menor para alguns hidrocarbonetos aromáticos se: (a) o rendimento quântico de fluorescência for alto de forma que o decaimento por fluorescência domina todos os outros tipos de decaimento; (b) o rendimento quântico de fluorescência é muito baixo e, neste caso, o aumento na eficiência de cruzamentos intersistemas será relativamente baixo e (c) não há estado tripleto energeticamente próximo ao estado singlete. No caso dos substituintes doadores de elétrons, geralmente, estes induzem um aumento do coeficiente de absorção molar e um deslocamento tanto nos espectros de absorção como no de fluorescência para regiões de menor energia, os espectros tendem a ficarem mais largos e menos estruturados comparados aos hidrocarbonetos aromáticos.
- (iii) *Compostos heteroaromáticos*: neste caso ocorrem transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, que explica o rendimento de fluorescência relativamente baixo desses hidrocarbonetos. Todavia, as características de fluorescência desses compostos são fortemente dependentes do solvente, quando em solução. Em solventes próticos, surgem ligações de hidrogênio que afetam as energias das ligações atômicas podendo ocorrer uma inversão nas energias associadas a esses orbitais moleculares. Nesses solventes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ possuem menor energia sendo, por isso, preferenciais e os rendimentos quânticos de fluorescência são muito superiores em relação aos solventes derivados de hidrocarbonetos.

2.1.3 Absorção

2.1.3.1 Tipos de Transições Eletrônicas em Moléculas Poliatômicas

Quando um elétron muda de um orbital de uma molécula no estado fundamental para um orbital não ocupado pela absorção de um fóton, ocorre uma transição eletrônica. Neste caso a molécula é então dita estar no estado excitado.

Um orbital σ pode ser formado de três modos, a saber: *i*) dois orbitais atômicos s , *ii*) de um orbital atômico s e um orbital atômico p e *iii*) de dois orbitais atômicos p tendo um eixo colinear de simetria. A ligação formada deste modo é chamada ligação σ . Por outro lado, o orbital π é formado por apenas dois orbitais atômicos p superpostos lateralmente. A ligação resultante é chamada ligação π . A absorção de um fóton de energia apropriada pode promover um elétron de um orbital ligante π para um orbital antiligante π^* . A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é de menor energia do que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ou $\sigma \rightarrow \pi^*$ [21], onde σ^* também é um orbital antiligante. A promoção de um elétron não ligado para um orbital antiligante é possível e denotada por $n \rightarrow \pi^*$. A energia das transições eletrônicas é geralmente na seguinte ordem: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$. A figura 2.1.2 mostra esses níveis de energia e as transições possíveis. Na absorção e fluorescência espectroscópica, dois tipos importantes de orbitais são considerados: orbital molecular mais alto ocupado – HOMO – (Highest Occupied Molecular Orbital) e o orbital de mais baixa energia não ocupado – LUMO – (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

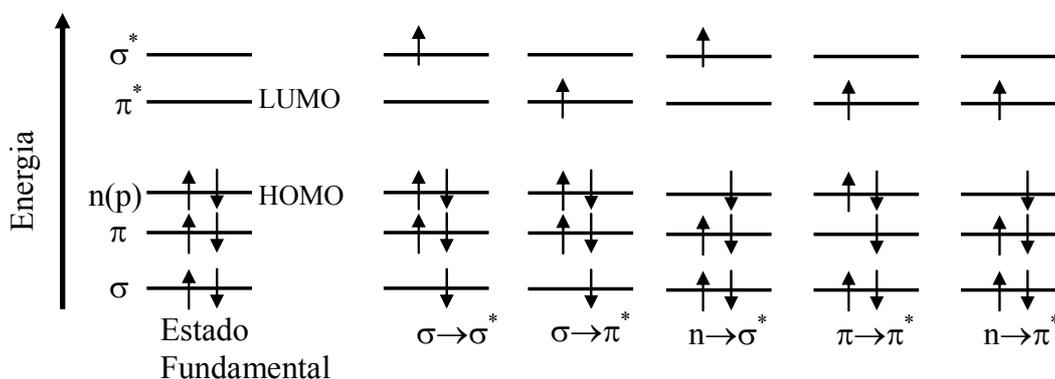


Figura 2.1.2. Diagrama de energia dos orbitais moleculares e as transições eletrônicas possíveis.

2.1.3.2 A Lei de Beer-Lambert

A eficiência da absorção luminosa em comprimento de onda λ por um meio absorvente é caracterizado, experimentalmente, pela absorbância $A(\lambda)$, que relaciona a intensidade da luz incidente $I^o(\lambda)$ e a intensidade da luz transmitida $I(\lambda)$, e a absorbância é definida por [21]:

$$A(\lambda) = \log \frac{I^o(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (2.1.1)$$

Em muitos casos, a absorbância de uma amostra apresenta uma relação linear com a concentração, obedecendo a lei de Beer-Lambert [21]:

$$A(\lambda) = \log \frac{I^o(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon(k) \ell c \quad (2.1.2)$$

onde $\varepsilon(\lambda)$ (veja o apêndice A) é o coeficiente de absorção molar (comumente expresso em $L \cdot mol^{-1} cm^{-1}$), c é a concentração ($mol \cdot L^{-1}$) da espécie absorvente e ℓ é comprimento percorrido pela luz (ou espessura do meio absorvente, em cm).

Em regiões onde a absorvância é muito grande, a dependência linear da absorvância na concentração falha, levando a desvios da lei de Beer-Lambert [22-23], ou seja, a relação entre a absorvância e a concentração não é mais linear. Isto se deve a altas concentrações ou à presença de outras espécies absorventes. O coeficiente de absorção $a(\lambda)$ é definido como a absorvância dividida pelo comprimento do caminho óptico, ℓ :

$$a(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{\ell} = \frac{1}{\ell} \log \frac{I^o(\lambda)}{I(\lambda)}$$

ou

$$I(\lambda) = I^o(\lambda) 10^{-a(\lambda)\ell} \quad (2.1.3)$$

2.1.3.3 Regras de Seleção

Existem duas principais regras de seleção para transições de absorção:

- (i) *Transição spin-proibido*: Transições entre estados de diferentes multiplicidades são proibidas, isto é, transições singleto-singleto ou tripleto-tripletto são permitidas. Entretanto, existe sempre uma interação fraca entre as funções de onda de diferentes multiplicidades via acoplamento spin órbita.
- (ii) *Transição simetria-proibida*: Uma transição pode ser proibida por razões de simetria.

2.1.3.4 O Princípio de Franck-Condon

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer [24], a movimentação dos elétrons é muito mais rápida que a dos núcleos atômicos (isto é, vibrações moleculares). O tempo característico de transição eletrônica, ou seja, a promoção de um elétron para um orbital

molecular antiligante sob excitação é da ordem de $10^{-15} s$, que é muito rápido comparado com o tempo característico para vibrações nucleares que a ordem de 10^{-10} a $10^{-12} s$. Esta observação é à base do princípio de Franck-Condon: uma transição eletrônica ocorre sem mudanças consideráveis nas posições dos núcleos (os núcleos são considerados imóveis durante as transições) e sem alterações na geometria molecular. O estado resultante é chamado estado Franck-Condon, e a transição é denominada transição vertical, como mostra o diagrama de energia da figura 2.1.3, onde E é a energia e R é a distância entre os núcleos.

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas estão no nível vibracional mais baixo do estado fundamental (de acordo com a distribuição de Boltzmann [24]). Ainda para a transição eletrônica pura, chamada transição 0-0, existem diversas transições vibracionais cujas intensidades dependem da posição relativa e da forma das curvas de energia potencial, veja figura 2.1.3.

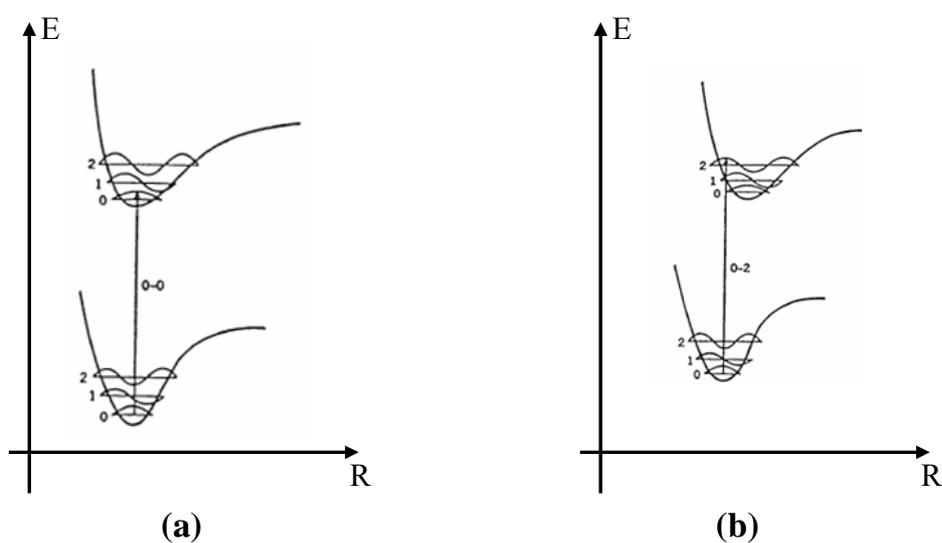


Figura 2.1.3. Diagramas de energia molecular em função da distância inter-núcleos com as transições verticais (princípio de Franck-Condon), onde mostra uma transição eletrônica pura, transição 0-0 (a) e uma transição eletrônica e vibracional 0-2 (b).

2.1.4 Modelo Físico

Nos polímeros conjugados a estrutura eletrônica é determinada basicamente pelas ligações entre carbonos adjacentes, que são descritas em termos das ligações σ (formadas pela superposição de orbitais híbridos sp^2 no plano da molécula) e pelas ligações π (formadas pela superposição dos orbitais p_z). No caso dos polímeros as ligações π dão origem a estados não localizados. Os orbitais moleculares entre os carbonos possuem um elétron por sítio, assim a banda de valência (ou banda π – estados ligantes) estará totalmente preenchida, já a banda de condução (ou banda π^* – estados antiligantes) estará desocupada, ocorrendo uma separação entre essas bandas de uma lacuna de energia, E_g , da ordem de $2,0eV$, dando um caráter semicondutor a este material [25].

Dentro do contexto deste trabalho, o PPV é um polímero conjugado, pois ao longo de sua cadeia principal identifica-se um caminho onde há uma seqüência alternada de ligações químicas simples e duplas entre carbonos adjacentes, característica também denominada de dimerização ou instabilidade de Peierls [30]. O número de repetições de unidades monoméricas, neste caso, é denominado de grau de conjugação n . No caso da cadeia polimérica do PPV, esta é composta por diferentes graus de conjugação n [4], tal que os estados eletrônicos π - π^* são afetados pelo tamanho dos segmentos conjugados. A figura 2.1.4 mostra uma representação esquemática da estrutura química do PPV.

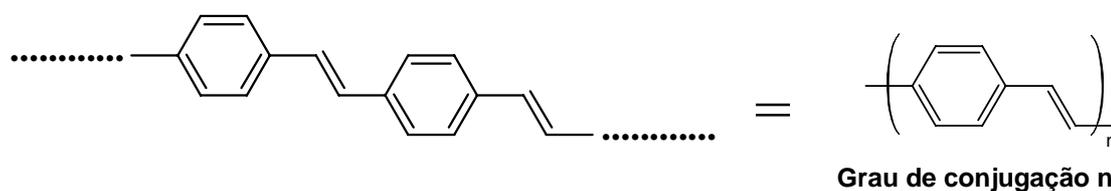


Figura 2.1.4. Representação esquemática da estrutura química do PPV.

O espectro de absorção dos polímeros conjugados é composto pela superposição das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos vários tamanhos de segmentos conjugados, sendo que a intensidade desse espectro depende da distribuição de segmentos conjugados n ao longo da cadeia polimérica [31-32]. Já os processos de luminescência ocorrem devido a transições $\pi^* \rightarrow \pi$, após a relaxação de energia dentro da banda π^* . Durante a relaxação, o par elétron-buraco pode migrar para estados de menor energia, através dos seguintes processos [25]:

- (1) difusão de carga;
- (2) tunelamento;
- (3) transferência de energia (mecanismo de Förster) e
- (4) ou durante o processo de relaxação os portadores de carga podem ainda recombinar não radiativamente emitindo fônons ou serem capturados por defeitos (ou armadilhas – *traps*¹);

estes processos estão indicados na figura 2.1.5.

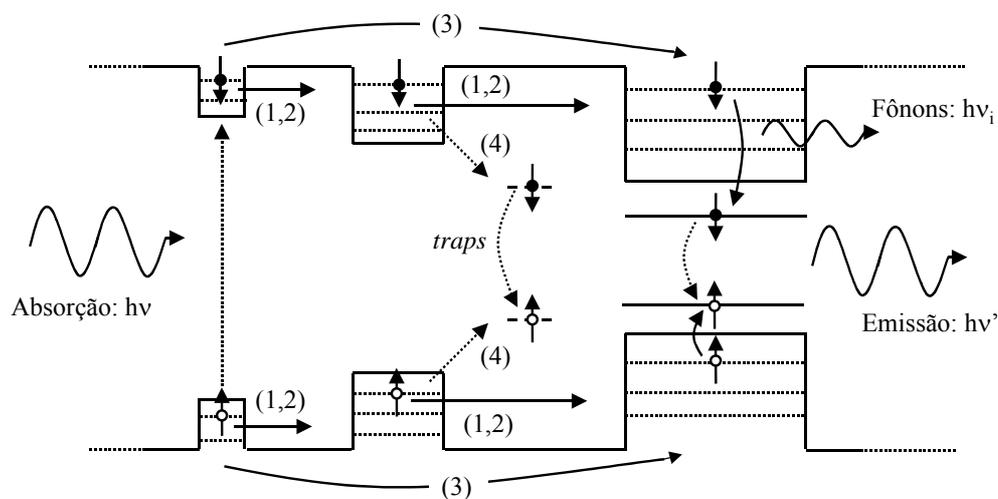


Figura 2.1.5. Representação esquemática dos processos de transporte de carga na banda de condução via: (1) difusão de carga, (2) tunelamento, (3) transferência de energia e/ou (4) mecanismo de recombinação não radiativa, captura dos portadores via *traps*, e emissão [25].

¹ *traps*: armadilhas em inglês

2.1.5 Dicroísmo Linear

A razão dicróica (δ) reflete a anisotropia na direção de um filme [26]. Uma razão dicróica muito maior que a unidade ($\delta \rightarrow \infty$) indica que grande parte dos momentos de dipolos de transição eletrônica estão alinhados paralelamente à direção de excitação. No caso onde essa razão é muito menor que a unidade ($\delta \ll 1$) tem-se a indicação que a maioria dos momentos de dipolos de transição eletrônica estão alinhados perpendicularmente à direção de excitação. Para uma razão dicróica próxima de 1,0 pode-se considerar que os dipolos estão distribuídos isotropicamente, ou seja, os momentos de dipolos de transição se encontram igualmente distribuídos nas direções paralelas e perpendiculares à direção de excitação. Para a absorbância, a razão dicróica é calculada como a razão das intensidades de absorção polarizada, paralela ($A_{//}$) e perpendicular (A_{\perp}), em relação à polarização da luz incidente como segue [27]:

$$\delta = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} \quad (2.1.4)$$

Como a escala de valores para δ não é linear, a comparação deste parâmetro entre duas amostras diferentes se torna inviável. Assim, introduzimos o parâmetro de ordem molecular (β) no plano do filme, que pode ser determinado através das absorções polarizadas, $A_{//}$ e A_{\perp} . Este resulta em informações de como as moléculas estão orientadas na amostra, definido por [28]:

$$\beta = \frac{(A_{//} - A_{\perp})}{(A_{//} + A_{\perp})} \quad (2.1.5)$$

De acordo com essa definição esse parâmetro pode variar de -1,0 a +1,0. Sendo que se $\beta = 0$, significa que o filme absorve igualmente nas duas direções, mostrando que este filme é pouco ordenado (isotrópico) e as moléculas estão igualmente distribuídas em todas as direções. Se $\beta = -1$ e $\beta = +1$ significa que todas as moléculas estão, respectivamente, perpendiculares e paralelas à direção vertical [29].

2.1.6 Fator de Assimetria

Quando um filme ordenado é excitado com luz polarizada, este pode, também, emitir luz polarizada, que pode ser linearmente polarizada ou circularmente polarizada [33]. Já foi relatado, na literatura a observação da emissão de luz com polarização circular de um polímero π -conjugado [34]. Isto se deve ao fato que os segmentos conjugados com n ($n > 15$), estarão preferencialmente, ou em grande número, em uma dada direção [25,35]. Medidas de anisotropia (r) são baseadas em excitações foto-seletivas por luz polarizada e a anisotropia é dada por [36]:

$$r = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + 2I_{\perp}} \quad (2.1.6)$$

onde $I_{//}$ e I_{\perp} são as intensidades da emissão polarizada verticalmente e horizontalmente, respectivamente.

De maneira análoga a fluorescência polarizada circularmente produz um fator de assimetria, g , definido por [33-34]:

$$g = 2 \frac{I_E - I_D}{I_E + I_D} \quad (2.1.7)$$

onde I_E e I_D são as intensidades da emissão polarizada circularmente à esquerda e à direita, respectivamente.

2.1.7 Anisotropia

O cálculo anisotropia na emissão permite estudar o ordenamento molecular dos filmes. Ao excitar uma amostra com luz polarizada este poderá ter, também, uma emissão polarizada. Para filmes com um ordenamento em uma direção preferencial, deverá emitir, pelo menos, luz polarizada apresentando uma maior anisotropia. Para calcular a anisotropia, foi utilizado o aparato experimental da figura 2.1.6. Faremos uma excitação polarizada paralela ($P_{//}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção vertical do filme (sendo que para o caso do filme LB esta direção

vertical é a direção de imersão do filme, seção 3.2) e será medida a polarização da luz emitida paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}).

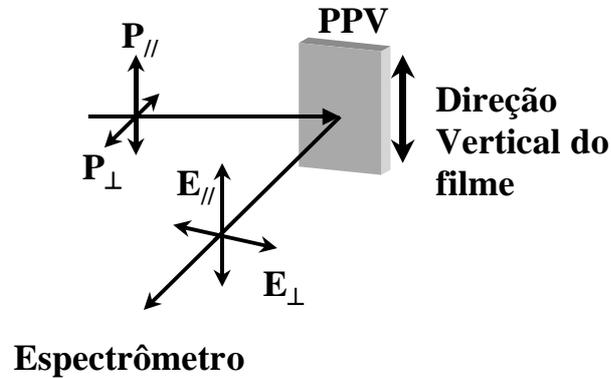


Figura 2.1.6 Montagem experimental para a medida de anisotropia, com excitação paralela ($P_{//}$) e perpendicular (P_{\perp}) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção vertical do filme (no caso do LB direção de imersão).

Devido ao monocromador possuir diferentes eficiências para diferentes polarizações, por causa da presença das fendas e da rede de difração, é necessário utilizar um fator que leve em conta à sensibilidade do monocromador, este fator é chamado de G e é dado por [36]:

$$G = \frac{I_{\perp, //}}{I_{\perp, \perp}} \quad (2.1.8)$$

onde $I_{\perp, //}$ é a emissão paralela ($E_{//}$) devido à excitação perpendicular (P_{\perp}) e $I_{\perp, \perp}$ é a emissão perpendicular (E_{\perp}) devido à excitação perpendicular (P_{\perp}). Dessa maneira, a anisotropia é dada por:

$$r = \frac{I_{//, //} - GI_{//, \perp}}{I_{//, //} + 2GI_{//, \perp}} \quad (2.1.9)$$

onde $I_{//, //}$ é a emissão paralela ($E_{//}$) devido à excitação paralela ($P_{//}$) e $I_{//, \perp}$ é a emissão perpendicular (E_{\perp}) devido à excitação paralela ($P_{//}$). Se $r = 0$ o filme é totalmente isotrópico, ou com arranjo molecular aleatório. Quanto maior for o valor de r (valor máximo igual a 1,0) mais o filme será anisotrópico e maior será o seu ordenamento molecular. Apesar do fator de anisotropia caracterizar o grau de ordenamento da amostra, ele não é capaz de indicar qual a

direção deste ordenamento. O indicativo do ordenamento está contido nos espectros de absorção, mostrando que na direção que ocorre maior absorção a quantidade de cadeias poliméricas são maiores.

2.2 Os Parâmetros de Stokes da Polarização

2.2.1 Introdução

Esta seção foi baseada na referência [37]. Em 1852 Sir George Gabriel Stokes (1819-1903) deu uma grande contribuição para o conceito de luz parcialmente polarizada. Ao contrário de Fresnel, Arago e seus sucessores, que utilizavam uma representação de amplitude do campo elétrico clássico para caracterizar luz totalmente polarizada, Stokes apresentou uma proposta capaz de caracterizar qualquer estado de polarização em termos de observáveis, na verdade em função de apenas quatro observáveis, que ficaram conhecidos como os parâmetros de Stokes. Sendo que o primeiro parâmetro de Stokes descreve a intensidade total do campo óptico e os restantes o estado de polarização [38].

2.2.2 Parâmetros de Stokes

Para obter os parâmetros de Stokes para um feixe de luz, basta considerar um par de ondas planas que são ortogonais entre si num ponto no espaço, convenientemente tomadas em $z = 0$, e não necessariamente monocromáticas. Estas são representadas pelas seguintes equações:

$$E_x(t) = E_{ox}(t) \cos[\omega t + \delta_x(t)] \quad (2.2.1)$$

$$E_y(t) = E_{oy}(t) \cos[\omega t + \delta_y(t)] \quad (2.2.2)$$

onde $E_{ox}(\delta_x(t))$ e $E_{oy}(\delta_y(t))$ na direção dos eixos cartesianos x e y , respectivamente, são as amplitudes (fases) e ω é a frequência angular. De onde podemos obter:

$$\left(E_{ox}^2 + E_{oy}^2\right)^2 - \left(E_{ox}^2 - E_{oy}^2\right)^2 - \left(2E_{ox}E_{oy}\cos\delta\right)^2 = \left(2E_{ox}E_{oy}\sin\delta\right)^2 \quad (2.2.3)$$

tal que $\delta = \delta_y - \delta_x$. A partir desta equação Stokes definiu seus parâmetros da seguinte forma:

$$\begin{aligned} S_o &= E_{ox}^2 + E_{oy}^2 \\ S_1 &= E_{ox}^2 - E_{oy}^2 \\ S_2 &= 2E_{ox}E_{oy}\cos\delta \\ S_3 &= 2E_{ox}E_{oy}\sin\delta \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

e então expressamos a equação (2.2.3) como:

$$S_o^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.2.5)$$

As quatro equações dadas em (2.2.4) são os parâmetros de Stokes da polarização para uma onda plana. Estes parâmetros são quantidades reais, e eles são simplesmente os observáveis relacionados à onda descrita em (2.2.1) e (2.2.2), ou seja, as amplitudes do campo elétrico. O primeiro parâmetro S_o é a intensidade total da luz. O parâmetro S_1 descreve a quantidade de polarização linear na direção horizontal ou vertical, o parâmetro S_2 descreve a quantidade de polarização linear rotacionada de $+45^\circ$ ou -45° e o parâmetro S_3 descreve a quantidade de polarização circular direita ou esquerda contida no feixe observado. Observe que os quatro parâmetros de Stokes são expressos em termos de intensidades, enfatizaremos que os mesmos são quantidades reais.

No caso de uma luz parcialmente polarizada, então, a relação dada por (2.2.5) é válida para um intervalo de tempo muito pequeno, desde que a amplitude e a fase variem lentamente. Usando a igualdade de Schwarz, pode-se mostrar que para qualquer estado de polarização os parâmetros de Stokes satisfazem a seguinte relação:

$$S_o^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.2.6)$$

O sinal de igualdade aplica-se para o caso em que a luz é completamente polarizada e o sinal de desigualdade quando a luz é parcialmente polarizada ou não polarizada.

onde I_{pol} é relacionada às componentes da luz polarizada e I_{tot} é a intensidade total do feixe. O valor $P=1$ corresponde à luz completamente polarizada, $P=0$ corresponde à luz não polarizada, e se $0 < P < 1$ corresponde à luz parcialmente polarizada.

O grau de polarização P não indica se polarização da luz é linear ou circular, apenas nos mostra o quanto à luz é polarizada. Para sabermos o tipo de polarização temos que encontrar os parâmetros de Stokes, que será discutido mais adiante (veja equações 2.2.15 a 2.2.20), lembrando que S_0 é a intensidade total da luz, S_1 descreve a quantidade de polarização linear na direção horizontal ou vertical, S_2 descreve a quantidade de polarização linear rotacionada de $+45^\circ$ ou -45° e S_3 descreve a quantidade de polarização circular direita ou esquerda.

Para obter os parâmetros de Stokes de um feixe de luz, deve-se tomar a média temporal das componentes de \vec{E} . Entretanto, o processo da média temporal pode ser formalmente evitado representando a amplitude, equações (2.2.1) e (2.2.2), em termos de componentes complexas, tais como:

$$E_x(t) = E_{ox} e^{i(\omega t + \delta_x)} = \varepsilon_x e^{i\omega t} \quad (2.2.11)$$

$$E_y(t) = E_{oy} e^{i(\omega t + \delta_y)} = \varepsilon_y e^{i\omega t} \quad (2.2.12)$$

onde $\varepsilon_{ox} = E_{ox} e^{i\delta_x}$ e $\varepsilon_{oy} = E_{oy} e^{i\delta_y}$ são as amplitudes para as componentes x e y do campo elétrico respectivamente. Reescrevendo os parâmetros de Stokes para uma onda plana, considerando as formas (2.2.11) e (2.2.12), tem-se:

$$\begin{aligned} S_0 &= E_x E_x^* + E_y E_y^* \\ S_1 &= E_x E_x^* - E_y E_y^* \\ S_2 &= E_x E_y^* + E_y E_x^* \\ S_3 &= i(E_x E_y^* - E_y E_x^*) \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

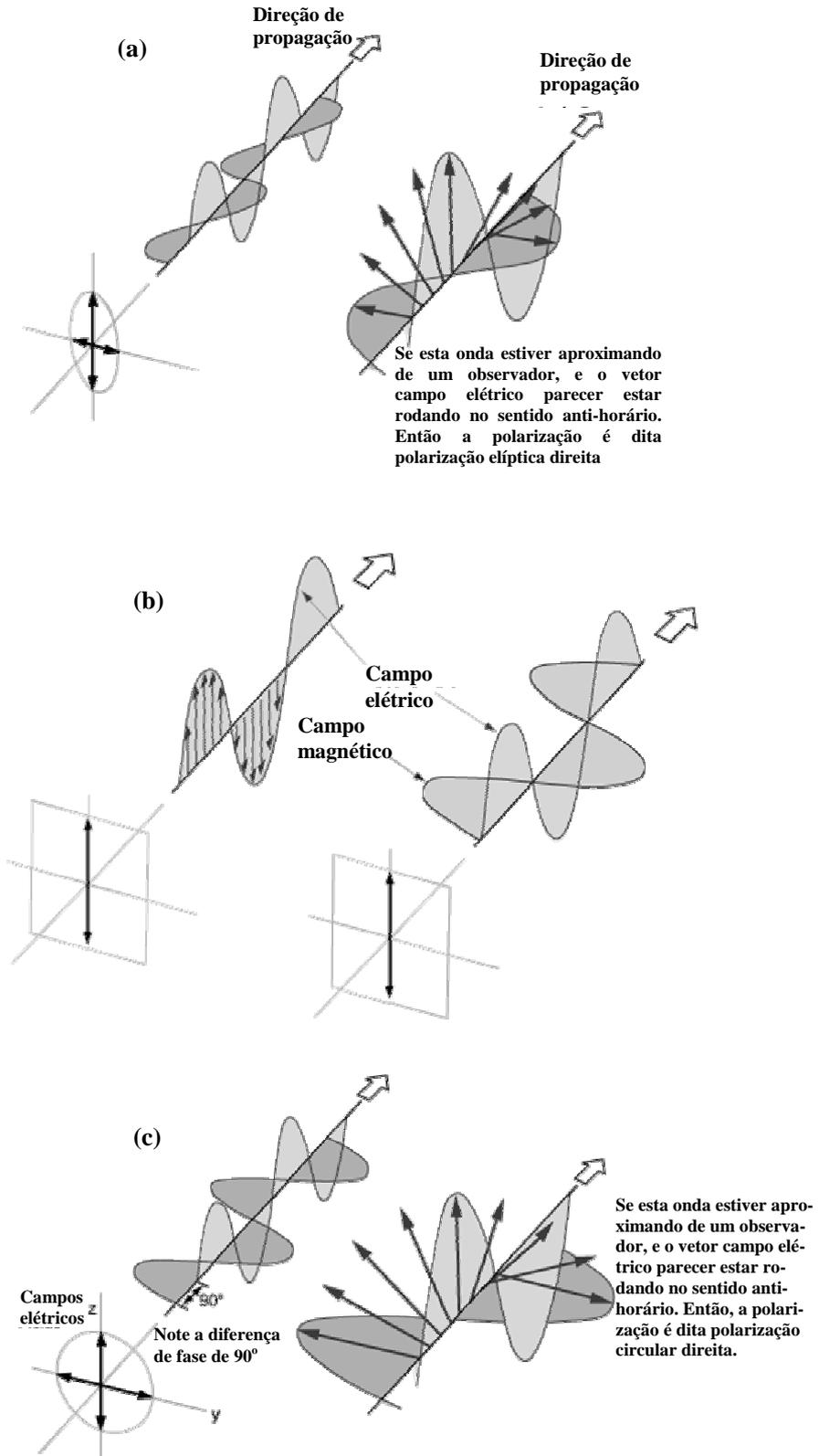


Figura 2.2.2. Luz polarizada (a) elípticamente, (b) linearmente e (c) circularmente.

Os quatro parâmetros de Stokes também podem ser arranjados como um vetor, chamada vetor de Stokes, escrito como:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_1 \end{pmatrix} \quad (2.2.14)$$

É importante ressaltar que, matematicamente, esta forma matricial de representação não é um vetor. A seguir, serão apresentados os vetores de Stokes para alguns tipos de luz polarizada, a figura 2.2.2 mostra esquematicamente a luz polarizada: (a) linearmente e (b) circularmente.

a) Luz Polarizada Linearmente Horizontalmente (LHP)²

$$S = I_o \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.15)$$

onde $I_o = E_{ox}^2$ é a intensidade total.

b) Luz Polarizada Linearmente Verticalmente (LVP)³

$$S = I_o \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.16)$$

onde $I_o = E_{oy}^2$, novamente, é a intensidade total.

c) Luz Polarizada Linearmente +45° (L+45)

$$S = I_o \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.17)$$

² *Linear Horizontal Polarized Light*

³ *Linear Vertical Polarized Lighth*

onde $I_o = 2E_o^2$, sendo $E_o^2 = E_{ox}^2 + E_{oy}^2$.

d) Luz Polarizada Linearmente -45° (L-45)

$$S = I_o \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.18)$$

onde $I_o = 2E_o^2$, sendo $E_o^2 = E_{ox}^2 + E_{oy}^2$.

e) Luz Polarizada Circularmente Direita (RCP)⁴

$$S = I_o \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.2.19)$$

onde $I_o = 2E_o^2$, sendo $E_o = E_{ox} = E_{oy}$.

f) Luz Polarizada Circularmente Esquerda (LCP)⁵

$$S = I_o \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (2.2.20)$$

onde $I_o = 2E_o^2$, sendo $E_o = E_{ox} = E_{oy}$.

⁴ *Right Circularly Polarized Light*

⁵ *Left Circularly Polarized Light*

2.3 A Matriz de Mueller para Elementos Ópticos

2.3.1 Introdução

Neste item será dada atenção ao estudo da interação da luz polarizada com elementos que podem mudar seu estado de polarização, será usada uma representação matricial dos parâmetros de Stokes como uma ferramenta matemática bastante útil e de fácil aplicação. Na figura 2.3.1 é mostrada a transmissão de um feixe de luz através de um elemento polarizador e o feixe emergente. Nesta figura o feixe incidente é caracterizado pelas componentes do campo elétrico E_x e E_y , que podem ser descritas em termos dos parâmetros de Stokes, S_i , onde $i = 0, 1, 2, 3$. Após o feixe incidente passar através do polarizador tem-se o feixe emergente caracterizado pelas componentes E'_x e E'_y , que são descritas por um novo conjunto de parâmetros de Stokes, S'_i , onde $i = 0, 1, 2$ e 3 .

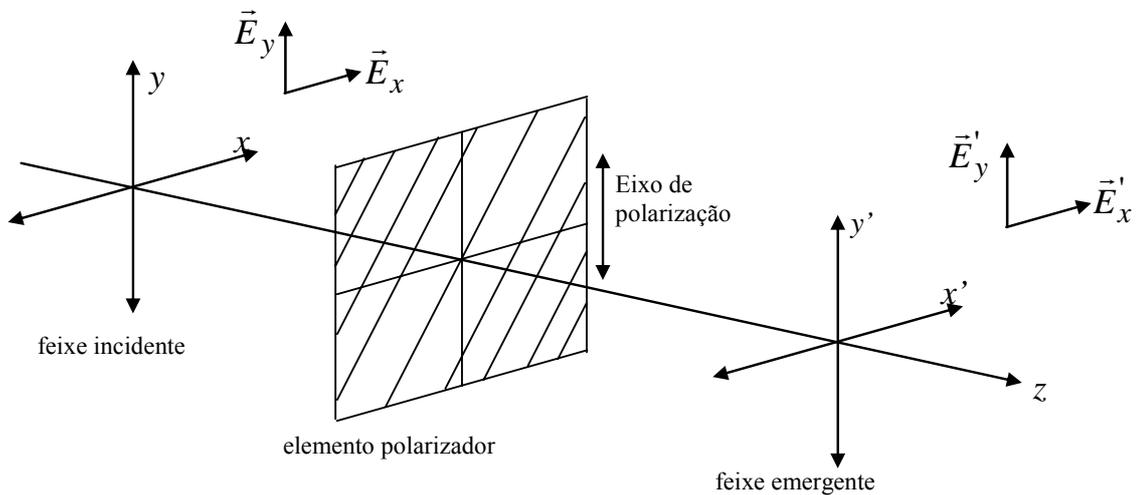


Figura 2.3.1. Representação esquemática da transmitância de um feixe de luz polarizada através de um polarizador.

Considerando que S'_i pode ser expresso como uma combinação linear dos quatro parâmetros de Stokes do feixe incidente, tem-se o seguinte conjunto de equações lineares:

$$S'_o = m_{00}S_o + m_{01}S_1 + m_{02}S_2 + m_{03}S_3 \quad (2.3.1)$$

$$S'_1 = m_{10}S_o + m_{11}S_1 + m_{12}S_2 + m_{13}S_3 \quad (2.3.2)$$

$$S'_2 = m_{20}S_o + m_{21}S_1 + m_{22}S_2 + m_{23}S_3 \quad (2.3.3)$$

$$S'_3 = m_{30}S_o + m_{31}S_1 + m_{32}S_2 + m_{33}S_3 \quad (2.3.4)$$

As equações (2.3.1) à (2.3.4) podem ser reescritas em termos do vetor de Stokes (2.2.14), da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} S'_o \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_o \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (2.3.5)$$

A equação (2.3.5) pode ser simplificada representando-a como uma equação matricial, precisamente:

$$S' = M \cdot S \quad (2.3.6)$$

A matriz M de dimensão 4×4 na equação (2.3.5) é conhecida como a matriz de Mueller. Ela foi introduzida por H. Mueller durante o início de 1940. Enquanto Muller parecia ter baseado sua matriz 4×4 em artigos escritos por F. Perrin e P. Soillet, seu trabalho é calorosamente reconhecido na literatura pelos trabalhos em óptica. A importante contribuição de Mueller, aparentemente, foi o primeiro a descrever as componentes da polarização em termos de sua matriz. Entretanto, Mueller nunca publicou seu trabalho sobre essas matrizes. Seu aparecimento na literatura foi devido a outros, tal como N. G. Park III, que publicou as idéias de Mueller junto com suas próprias contribuições e outros brevemente após o fim da Segunda Guerra Mundial [37].

Na natureza, quando um feixe óptico interage com a matéria seu estado de polarização é quase sempre alterado. De fato, isto parece para ser mais regra do que exceção. O estado de polarização pode ser alterado por: (1) amplitude, (2) fase ou (3) direção das componentes ortogonais do campo. Um elemento óptico que altera as amplitudes ortogonais é chamado de polarizador ou um atenuador. Similarmente, um aparato óptico que introduz uma diferença de

fase entre as componentes ortogonais do campo elétrico é chamado defasador, ou ainda, placa de onda, compensador ou deslocador de fase. Finalmente, se o aparato óptico rotaciona as componentes ortogonais do feixe através de um ângulo θ quando se propaga através do elemento, é chamado rotator.

2.3.2 A Matriz de Mueller de um Polarizador

Um polarizador é um elemento óptico que atenua as componentes ortogonais de um feixe óptico desigualmente, isto é, um polarizador é um atenuador anisotrópico. Neste elemento definem-se os eixos de transmissão p_x e p_y para os eixos x e y , respectivamente. Recentemente, isto também tem sido chamado de atenuador. Se as componentes ortogonais do feixe incidente são atenuadas igualmente, então o polarizador torna-se um filtro de densidade neutra. A seguir será calculada a matriz de Mueller para um elemento polarizador.

Na figura 2.3.1, as componentes do feixe incidente são representadas por \vec{E}_x e \vec{E}_y , respectivamente. Depois que o feixe emerge do polarizador as componentes são \vec{E}'_x e \vec{E}'_y , que são paralelas aos eixos x e y (referencial do laboratório). As componentes do campo são relacionadas por:

$$\begin{aligned} E'_x &= p_x E_x, \quad 0 \leq p_x \leq 1 \\ E'_y &= p_y E_y, \quad 0 \leq p_y \leq 1 \end{aligned} \tag{2.3.7}$$

Os fatores p_x e p_y são os coeficientes de atenuação das amplitudes ao longo dos eixos ortogonais do polaróide. Para nenhuma atenuação, ou transmissão perfeita, ao longo de um eixo ortogonal p_x e p_y são iguais a 1,0 e para uma completa atenuação p_x e p_y são iguais à zero. Se um dos eixos tem coeficiente de atenuação que é zero então não há nenhuma transmissão ao longo deste eixo, o polarizador é dito para ter apenas um eixo simples de transmissão.

Os parâmetros de Stokes para os feixes incidente e emergente são, respectivamente,

$$\begin{aligned}
S_o &= E_x E_x^* + E_y E_y^* \\
S_1 &= E_x E_x^* - E_y E_y^* \\
S_2 &= E_x E_y^* + E_y E_x^* \\
S_3 &= i(E_x E_y^* - E_y E_x^*)
\end{aligned} \tag{2.3.8}$$

$$\begin{aligned}
S'_o &= E'_x E_x'^* + E'_y E_y'^* \\
S'_1 &= E'_x E_x'^* - E'_y E_y'^* \\
S'_2 &= E'_x E_y'^* + E'_y E_x'^* \\
S'_3 &= i(E'_x E_y'^* - E'_y E_x'^*)
\end{aligned} \tag{2.3.9}$$

substituindo (2.3.7) em (2.3.9), fazendo alguns cálculos e usando (2.3.8) obtém-se que:

$$\begin{pmatrix} S'_o \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_x^2 + p_y^2 & p_x^2 - p_y^2 & 0 & 0 \\ p_x^2 - p_y^2 & p_x^2 + p_y^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2p_x p_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2p_x p_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_o \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}, \quad 0 \leq p_{x,y} \leq 1 \tag{2.3.10}$$

A matriz 4×4 em (2.3.10) é a matriz de Mueller para um polarizador, dada por:

$$M = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_x^2 + p_y^2 & p_x^2 - p_y^2 & 0 & 0 \\ p_x^2 - p_y^2 & p_x^2 + p_y^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2p_x p_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2p_x p_y \end{pmatrix}, \quad 0 \leq p_{x,y} \leq 1 \tag{2.3.11}$$

Para um filtro de densidade neutra $p_x = p_y = p$, a matriz de Mueller (equação 2.3.11) torna-se:

$$M = p^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.3.12}$$

que é uma matriz diagonal unitária. A equação (2.3.12) mostra que a polarização não é alterada por um filtro de densidade neutra, mas a intensidade do feixe incidente é reduzido por um fator p^2 . Este é o comportamento esperado de um filtro de densidade neutra, onde ele afeta apenas a

intensidade do feixe incidente. De acordo com as equações (2.3.10) e (2.3.12), a intensidade emergente I' é então:

$$I' = p^2 I \quad (2.3.13)$$

onde I é a intensidade do feixe incidente.

A equação (2.3.11) é a matriz de Mueller que descreve uma atenuação desigual ao longo dos eixos p_x e p_y . Um polarizador linear ideal é aquele que tem transmissão apenas ao longo de um eixo e nenhuma transmissão ao longo do outro eixo. Este comportamento pode ser descrito fazendo $p_y = 0$ em (2.3.11), então esta equação reduz a:

$$M = \frac{p_x^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.14)$$

A equação (2.3.14) é a matriz de Mueller para um polarizador linear ideal que polariza a luz emergente apenas ao longo do eixo x . Ele é quase sempre chamado de um polarizador linear horizontal. Além disso, este seria um polarizador linear perfeito se o fator de transmissão fosse unitário, ou seja, $p_x = 1,0$. Assim, a matriz de Mueller para um polarizador linear ideal perfeito cujo eixo de transmissão é a direção x é dada por:

$$M = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.15)$$

Nota-se que a máxima intensidade do feixe emergente que é obtido é apenas 50% da intensidade original. Assim, o uso de um polarizador ideal reduz a intensidade por um fator de $1/2$ para o feixe considerado na figura 2.3.1; este é o preço que se paga para obter luz perfeitamente polarizada. Ele é chamado polarizador linear porque a luz transmitida tem polarização em uma única direção, neste caso no eixo x .

Em geral, todos os polarizadores são descritos pela expressão (2.3.11). Entretanto, existe apenas um material natural que se aproxima do polarizador ideal perfeito descrito por (2.3.15), a calcita [37]. Um material sintético conhecido como polaróide é também usado como polarizador.

Seu desempenho não é tão bom como o da calcita, mas seu custo é muito baixo comparado com o dos polarizadores naturais. Entretanto, existem poucos tipos de polaróides que atuam tão bem como polarizadores “ideais”.

Se um polarizador ideal é usado para o eixo de transmissão y , isto é, $p_x = 0$ e $p_y = 1$, então (2.3.11) reduz a:

$$M = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.16)$$

que é a matriz de Mueller para um polarizador linear vertical. Finalmente, é conveniente reescrever a matriz de Mueller, equação (2.3.10), de um polarizador em termos de funções trigonométricas. Isto pode ser feito tomando (veja figura 2.3.2):

$$p_x^2 + p_y^2 = p^2 \quad (2.3.17)$$

e

$$\begin{aligned} p_x &= p \cos \alpha \\ p_y &= p \operatorname{sen} \alpha \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

substituindo (2.3.17) e (2.3.18) em (2.3.11) tem-se:

$$M = \frac{p^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos(2\alpha) & 0 & 0 \\ \cos(2\alpha) & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \operatorname{sen}(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \operatorname{sen}(2\alpha) \end{pmatrix} \quad (2.3.19)$$

onde $0 \leq \alpha \leq 90^\circ$ é o ângulo de rotação dos eixos do polarizador em relação ao referencial do laboratório. Para um polarizador linear perfeito $p = 1$. Para um polarizador linear horizontal $\alpha = 0$, e para um polarizador linear vertical $\alpha = 90^\circ$.

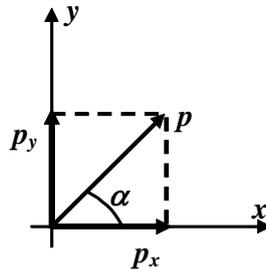


Figura 2.3.2. Representação de p em termos de funções trigonométricas

A razão para chamar a matriz da expressão (2.3.15) um polarizador linear se deve ao seguinte fato: suponha um feixe incidente de intensidade e polarização arbitrárias, então seu vetor de Stokes é dado pela equação (2.2.14). Multiplicando a matriz (2.2.14) por (2.3.15) ou por (2.3.16), obtém-se que:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \pm 1 & 0 & 0 \\ \pm 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (2.3.20)$$

ou ainda,

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (S_0 \pm S_1) \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.21)$$

Inspecionando (2.3.21), verifica-se que o vetor de Stokes para o feixe emergente é sempre polarizado linearmente horizontalmente (+) ou verticalmente (-). Assim, um polarizador linear ideal sempre cria luz polarizada linearmente qualquer que seja o estado de polarização do feixe incidente. Entretanto, como o fator $2p_x p_y$ em (2.3.11) é, em geral, diferente de zero, porque não existe polarizador linear perfeito conhecido e todos os polarizadores lineares criam luz polarizada elipticamente com a razão entre os eixos b/a (veja figura 2.2.1) pequena.

2.3.3 A Matriz de Mueller de um Defasador

Um defasador é um elemento óptico que altera a fase do feixe. Estritamente falando, seu nome correto é deslocador de fase. Entretanto, o uso histórico conduziu a nomes alternativos ao defasador, tais como, placa de onda e compensador. Defasadores introduzem uma diferença de fase ϕ entre as componentes ortogonais do feixe incidente. Isto é realizado causando uma diferença de fase $\phi/2$ ao longo do eixo x e uma diferença de fase $-\phi/2$ ao longo do eixo y. Na óptica esses eixos são referidos como eixos rápidos e eixos lentos, respectivamente. Na figura 2.3.3 é mostrado o feixe incidente e o feixe emergente, passando por um defasador. As componentes do campo elétrico emergente são relacionadas por:

$$E'_x(z,t) = e^{i\phi/2} E_x(z,t) \quad (2.3.22)$$

$$E'_y(z,t) = e^{-i\phi/2} E_y(z,t) \quad (2.3.23)$$

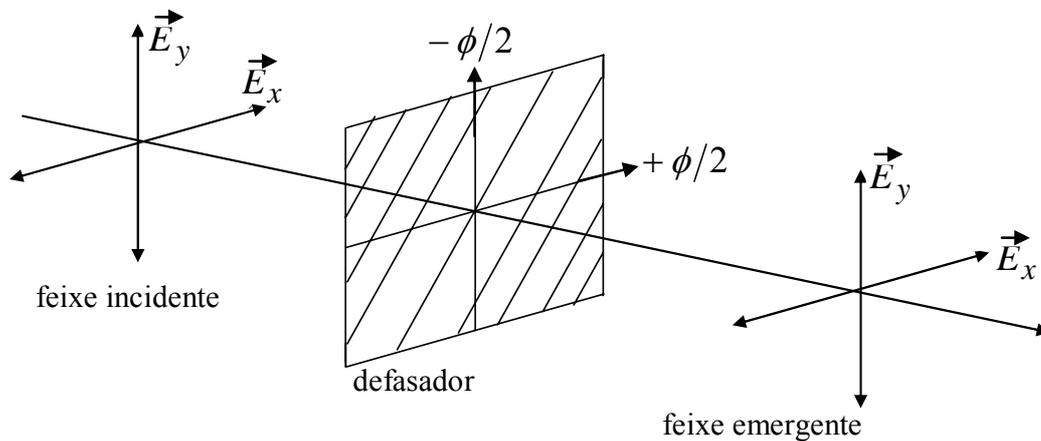


Figura 2.3.3. Representação esquemática da propagação de um campo elétrico através de um defasador.

Referindo-se novamente à definição dos parâmetros de Stokes equações (2.3.8) e (2.3.9) e às equações (2.3.22) e (2.3.23), depois de alguns cálculos, pode-se escrever que:

$$\begin{aligned}
S'_0 &= S_0 \\
S'_1 &= S_1 \\
S'_2 &= S_2 \cos \phi + S_3 \operatorname{sen} \phi \\
S'_3 &= -S_2 \operatorname{sen} \phi + S_3 \cos \phi
\end{aligned} \tag{2.3.24}$$

A equação (2.3.24) pode ser escrita na forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \phi & \operatorname{sen} \phi \\ 0 & 0 & -\operatorname{sen} \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \tag{2.3.25}$$

Note que para um defasador ideal não há perda de intensidade; isto é, $S'_0 = S_0$. A matriz de Mueller para um defasador com deslocamento de fase ϕ é, de (2.3.25),

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \phi & \operatorname{sen} \phi \\ 0 & 0 & -\operatorname{sen} \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \tag{2.3.26}$$

Existem dois casos especiais para M em (2.3.26) que valem a pena ser comentados. Eles são os casos para o defasador quarto de onda ($\phi = 90^\circ$) e defasador meia onda ($\phi = 180^\circ$). Para o defasador de quarto de onda, a matriz de Mueller (2.3.26) torna-se:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.3.27}$$

Este defasador tem a propriedade de transformar um feixe linearmente polarizado com eixos a $+45^\circ$ ou -45° em um feixe circularmente polarizado direita ou esquerda. Para mostrar essa propriedade, considere o vetor de Stokes para um feixe linearmente polarizado $\pm 45^\circ$ (veja equações 2.2.17 e 2.2.18),

$$S = I_o \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \pm 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.28)$$

Agora fazendo a multiplicação matricial de (2.3.27) com (2.3.28) obtém-se:

$$S' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.29)$$

que é o vetor de Stokes para luz polarizada circularmente direita (+) e esquerda (-). A transformação de luz polarizada linearmente para luz polarizada circularmente é uma importante aplicação dos defasadores quarto de onda. Entretanto, luz polarizada circularmente é obtida apenas se a luz polarizada incidente é orientada a $\pm 45^\circ$ dos eixos da placa de onda. Por outro lado, se a luz incidente é polarizada circularmente direita ou esquerda, então a multiplicação matricial (2.3.27) com (2.2.19) ou com (2.2.20) torna-se:

$$S' = I_o \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \pm 1 \end{pmatrix} = I_o \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \pm 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.30)$$

que é o vetor de Stokes para luz polarizada linearmente rotacionada de $\pm 45^\circ$. O defasador quarto de onda pode ser usado para transformar luz polarizada linearmente em luz polarizada circularmente ou luz polarizada circularmente em luz polarizada linearmente.

2.3.4 A Matriz de Mueller para um Polaróide Rodado

O modo final para alterar o estado de polarização de um campo óptico é permitir que um feixe se propague através de um elemento polarizador que roda as componentes ortogonais do

campo $E_x(z, t)$ e $E_y(z, t)$ por um ângulo θ . Na ordem, para derivar a matriz de Mueller para a rotação, considere a figura 2.3.4. O ângulo θ descreve a rotação de E_x para E'_x e de E_y para E'_y . Analogamente, o ângulo β é o ângulo entre E e E_x .

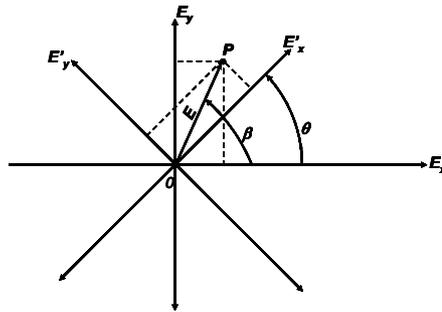


Figura 2.3.4. Rotação das componentes do campo óptico por um rotator.

Na figura 2.3.4 o ponto P é descrito no sistema de coordenadas $E'_x E'_y$ por:

$$\begin{aligned} E'_x &= E \cos(\beta - \theta) \\ E'_y &= E \sin(\beta - \theta) \end{aligned} \quad (2.3.31)$$

No sistema de coordenadas E_x e E_y tem-se:

$$\begin{aligned} E_x &= E \cos \beta \\ E_y &= E \sin \beta \end{aligned} \quad (2.3.32)$$

Neste caso a matriz de Mueller é dada por:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ 0 & -\sin(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.3.33)$$

Note que uma rotação física de um ângulo θ tem como consequência o aparecimento de um ângulo 2θ em (2.3.33), consequência direta de se trabalhar no domínio das intensidades, no domínio da amplitude obtém-se apenas θ . Rotadores são primariamente utilizados para alterar o ângulo de orientação da elipse de polarização (figura 2.2.1). Para ver este comportamento, suponha que o ângulo de orientação de um feixe incidente seja ψ . Então se pode escrever:

$$tg(2\psi) = \frac{S_2}{S_1} \quad (2.3.34)$$

Para um feixe emergente tem-se uma expressão similar com as variáveis em (2.3.34) substituídas com variáveis aprontadas. Usando (2.3.33) verifica-se que o ângulo de orientação ψ' é então dado por:

$$tg(2\psi') = \frac{-S_1 \sen(2\theta) + S_2 \cos(2\theta)}{S_1 \cos(2\theta) + S_2 \sen(2\theta)} \quad (2.3.35)$$

A equação (2.3.34) agora é escrita como:

$$S_2 = S_1 tg(2\psi) \quad (2.3.36)$$

e substituindo (2.3.36) em (2.3.35) tem-se:

$$tg(2\psi') = \frac{\sen(2\psi - 2\theta)}{\cos(2\psi - 2\theta)} \quad (2.3.37)$$

ou então,

$$\psi' = \psi - \theta \quad (2.3.38)$$

A equação (2.3.38) mostra que um rotator meramente gira a elipse de rotação de um feixe incidente. O sinal negativo em (2.3.38) é porque a rotação é no sentido horário. Se a rotação é no sentido anti-horário, isto é, θ é substituído por $-\theta$ em (2.3.38), então obtém-se que:

$$\psi' = \psi + \theta \quad (2.3.39)$$

Na derivação das matrizes de Mueller para um polarizador, defasador, e rotator, supôs-se que os eixos destes dispositivos estão alinhados ao longo de E_x e E_y , ou eixos x e y , respectivamente. Conseqüentemente, também é necessário conhecer as formas das matrizes de Mueller de elementos polarizados rodados. O que será descrito a seguir e é interesse deste trabalho.

2.3.5 A Matriz de Mueller para Componentes de um Polarizador Rodado

Para derivar a matriz de Mueller para componentes de um polarizador rodado de um ângulo θ em relação ao eixo x será utilizada a figura 2.3.5. Os eixos das componentes do polaróide são observados rodados e representados pelos eixos x' e y' e devem-se considerar as componentes do campo incidente ao longo destes eixos. Em termos do vetor de Stokes do feixe incidente, S , então se pode escrever que:

$$S' = M_R(2\theta) \cdot S \quad (2.3.40)$$

onde $M_R(2\theta)$ é a matriz de Mueller para uma rotação de um ângulo θ e S' é o vetor de Stokes após a passagem pelos polarizadores.

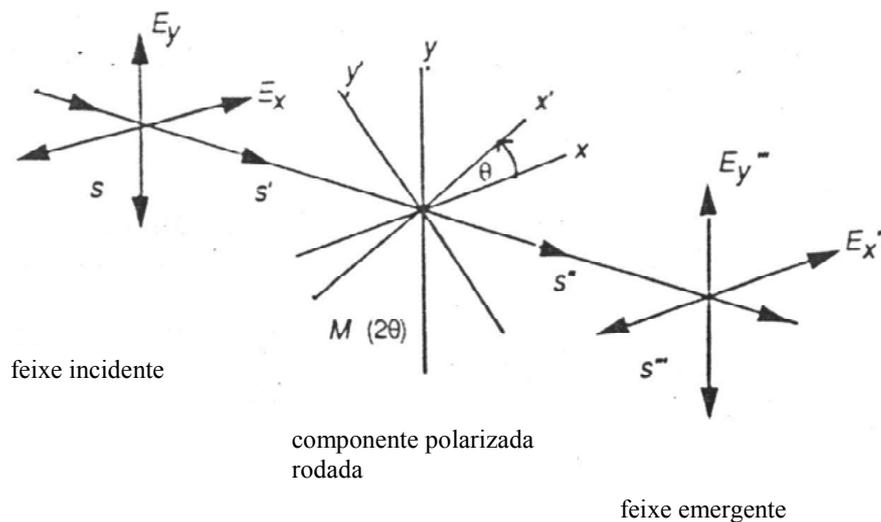


Figura 2.3.5. Derivação da matriz de Mueller para componentes polarizadas rodadas.

O feixe S' agora interage com o elemento polarizador caracterizado pela matriz de Mueller M . O vetor de Stokes S'' do feixe emergente das componentes polarizadas rodadas é:

$$S'' = M \cdot S' = M \cdot M_R(2\theta) \cdot S \quad (2.3.41)$$

onde nós usamos a equação (2.3.40). Finalmente, nós devemos tomar as componentes do feixe emergente ao longo dos eixos originais x' e y' como visto na figura 2.3.5. Isto pode ser descrito por uma rotação anti-horária de S'' de $-\theta$ para retornar aos eixos originais x' e y' , então:

$$S''' = M_R(-2\theta) \cdot S'' = [M_R(-2\theta) \cdot M \cdot M_R(2\theta)] \cdot S \quad (2.3.42)$$

onde $M_R(-2\theta)$ é, novamente, a matriz de Mueller para a rotação e S''' é o vetor de Stokes do feixe emergente. A equação (2.3.42) pode ser escrita como:

$$S''' = M(2\theta) \cdot S \quad (2.3.43)$$

onde

$$M(2\theta) = M_R(-2\theta) \cdot M \cdot M_R(2\theta) \quad (2.3.44)$$

A equação (2.3.44) é a matriz de Mueller de uma componente polarizada rodada. Relembrando que a matriz de Mueller para rotação $M_R(2\theta)$:

$$M_R(2\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\theta) & \text{sen}(2\theta) & 0 \\ 0 & -\text{sen}(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.3.45)$$

A matriz de Mueller de rotação expressa por (2.3.45) sempre aparece no tratamento da luz polarizada. Relembrando que o rotator roda a elipse de polarização por um ângulo θ . Se o rotator é agora rodado por um ângulo α , então usando a equação (2.3.44), tem-se $M(2\theta) = M_R(2\theta)$; isto é, o rotator não é afetado por uma rotação mecânica. Assim, a elipse de polarização não pode ser rodada girando um rotator! A rotação atua apenas sobre o comportamento intrínseco do rotator. É possível, entretanto, rodar a elipse de rotação mecanicamente pela rotação de uma placa meia-onda.

A matriz de Mueller de um polarizador rodado é obtida mais convenientemente expressando a matriz de Mueller do polarizador na forma angular, como segue:

$$M = \frac{p^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos(2\alpha) & 0 & 0 \\ \cos(2\alpha) & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \text{sen}(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \text{sen}(2\alpha) \end{pmatrix} \quad (2.3.46)$$

Fazendo a multiplicação de matriz da equação (2.3.44), onde utilizamos (2.3.45) e (2.3.46) temos:

$$M(2\theta) = \frac{p^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos(2\alpha)\cos(2\theta) & \cos(2\alpha)\text{sen}(2\theta) & 0 \\ \cos(2\alpha)\cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) + \text{sen}(2\alpha)\text{sen}^2(2\theta) & [1 - \text{sen}(2\alpha)]\text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & 0 \\ \cos(2\alpha)\text{sen}(2\theta) & [1 - \text{sen}(2\alpha)]\text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & \text{sen}^2(2\theta) + \text{sen}(2\alpha)\cos^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \text{sen}(2\alpha) \end{pmatrix} \quad (2.3.47)$$

Se que em (2.3.47) foi ajustado tal que $p^2 = 1$, ou seja,

$$M(2\theta) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos(2\alpha)\cos(2\theta) & \cos(2\alpha)\text{sen}(2\theta) & 0 \\ \cos(2\alpha)\cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) + \text{sen}(2\alpha)\text{sen}^2(2\theta) & [1 - \text{sen}(2\alpha)]\text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & 0 \\ \cos(2\alpha)\text{sen}(2\theta) & [1 - \text{sen}(2\alpha)]\text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & \text{sen}^2(2\theta) + \text{sen}(2\alpha)\cos^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \text{sen}(2\alpha) \end{pmatrix} \quad (2.3.48)$$

Nota-se que um polarizador linear horizontal, um filtro de densidade neutra e um polarizador linear vertical correspondem a $\alpha = 0^\circ$, 45° , e 90° , respectivamente. A forma mais comum de (2.3.48) é a matriz de Mueller para um polarizador linear ideal horizontal ($\alpha = 0^\circ$). Para este valor (2.3.48) reduz a:

$$M_p(2\theta) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos(2\theta) & \text{sen}(2\theta) & 0 \\ \cos(2\theta) & \cos^2(2\theta) & \text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & 0 \\ \text{sen}(2\theta) & \text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & \text{sen}^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.49)$$

Na equação (2.3.49) denominou-se $M_p(2\theta)$ para indicar que esta é matriz de Mueller para um polarizador linear ideal rodado. Agora se pode determinar a matriz de Mueller de um defasador ou placa de onda. Relembrando que a matriz de uma placa de onda é dada por:

$$M_c = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\phi & \text{sen}\phi \\ 0 & 0 & -\text{sen}\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \quad (2.3.50)$$

e, utilizando (2.3.44) e (2.3.50) e fazendo a multiplicação matricial, determina-se que:

$$M_c(\phi, 2\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) + \cos\phi \operatorname{sen}^2(2\theta) & (1 - \cos\phi)\operatorname{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & -\operatorname{sen}\phi \operatorname{sen}(2\theta) \\ 0 & (1 - \cos\phi)\operatorname{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & \operatorname{sen}^2(2\theta) + \cos\phi \cos^2(2\theta) & \operatorname{sen}\phi \cos(2\theta) \\ 0 & \operatorname{sen}(2\theta)\operatorname{sen}\phi & -\operatorname{sen}(\phi)\cos(2\theta) & \cos\phi \end{pmatrix} \quad (2.3.51)$$

Para $\theta = 0$ a equação (2.3.51) reduz-se a:

$$M_c(\phi, 2\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\phi) & \operatorname{sen}\phi \\ 0 & 0 & -\operatorname{sen}(\phi) & \cos\phi \end{pmatrix}$$

que é igual à equação (2.3.50) como esperado. Agora, considere a matriz de Mueller de um rotator placa de quarto-de-onda. Fazendo $\phi = 90^\circ$ em (2.3.51) temos:

$$M_c(90^\circ, 2\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) & \operatorname{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & -\operatorname{sen}(2\theta) \\ 0 & \operatorname{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & \operatorname{sen}^2(2\theta) & \cos(2\theta) \\ 0 & \operatorname{sen}(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.52)$$

O ângulo de orientação ψ' e o ângulo de *elipticidade* χ' do feixe emergente são dados por:

$$\operatorname{tg}(2\psi') = \operatorname{tg}(2\theta) \quad (2.3.53)$$

$$\operatorname{sen}(2\chi') = \operatorname{sen}(2\theta) \quad (2.3.54)$$

O defasador quarto-de-onda rotatório tem a propriedade que pode ser usado para gerar qualquer orientação desejada e *elipticidade* começando com um feixe incidente polarizado linearmente horizontalmente.

2.4 Métodos para Medidas dos Parâmetros de Stokes

2.4.1 Introdução

Neste item será dada atenção à importância nas medidas dos parâmetros de Stokes, realizada através de um experimento de elipsometria [37,39]. A partir da teoria, a medida dos parâmetros de Stokes é bastante simples. Entretanto, na prática existem dificuldades intrínsecas ao aparato experimental. Isto é devido, primeiramente, ao fato de que as medidas de S_0 , S_1 e S_2 serem diretas e a medida de S_3 , indireta e, portanto, mais difícil. Neste capítulo será discutido o método da análise de Fourier.

2.4.2 Análise de Fourier usando um Defasador Quarto-de-Onda Giratório

Um entre vários métodos para medir os parâmetros de Stokes, é permitir que um feixe se propague através de um defasador quarto-de-onda giratório seguido por um polarizador linearmente horizontal; o defasador roda a uma velocidade angular ω . Este arranjo é mostrado na figura 2.4.1. O vetor de Stokes do feixe incidente é expresso por:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (2.4.1)$$

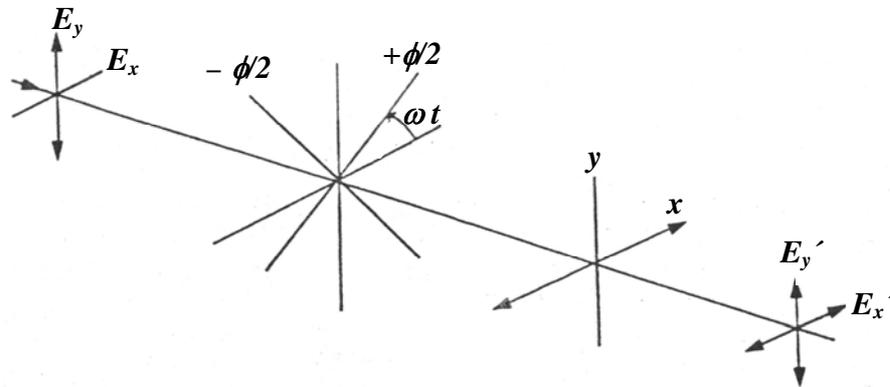


Figura 2.4.1. Medida dos parâmetros de Stokes usando um defasador quarto-de-onda giratório e um polarizador linear.

A matriz de Mueller do defasador quarto-de-onda giratório, equação (2.3.52) da seção 2.3.5, é:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) & \text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & -\text{sen}(2\theta) \\ 0 & \text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) & \text{sen}^2(2\theta) & \cos(2\theta) \\ 0 & \text{sen}(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.2)$$

Multiplicando (2.4.2) por (2.4.1) tem-se:

$$MS = \begin{pmatrix} S_o \\ S_1 \cos^2(2\theta) + S_2 \text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) - S_3 \text{sen}(2\theta) \\ S_1 \text{sen}(2\theta)\cos(2\theta) + S_2 \text{sen}^2(2\theta) + S_3 \cos(2\theta) \\ S_1 \text{sen}(2\theta) - S_2 \cos(2\theta) \end{pmatrix} \quad (2.4.3)$$

A matriz de Mueller para um polarizador linear horizontal, veja equação (2.3.15) na seção 2.3.2, é:

$$M_P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.4)$$

O vetor de Stokes do feixe emergente, da combinação polarizador placa quarto de onda, é então encontrada pela multiplicação matricial de (2.4.3) com (2.4.4), que leva a:

$$S' = \frac{1}{2} [S_o + S_1 \cos^2(2\theta) + S_2 \text{sen}(2\theta) \cos(2\theta) - S_3 \text{sen}(2\theta)] \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.5)$$

A intensidade $S'_o = I(\theta)$ pode ser escrita como:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} \left[\left(S_o + \frac{S_1}{2} \right) + \frac{S_1}{2} \cos(4\theta) + \frac{S_2}{2} \text{sen}(4\theta) - S_3 \text{sen}(2\theta) \right] \quad (2.4.6)$$

e esta expressão pode ser reescrita como:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A - B \cdot \text{sen}(2\theta) + C \cdot \cos(4\theta) + D \cdot \text{sen}(4\theta)] \quad (2.4.7)$$

onde:

$$\begin{aligned} A &= S_o + \frac{S_1}{2} & (a) \\ B &= S_3 & (b) \\ C &= \frac{S_1}{2} & (c) \\ D &= \frac{S_2}{2} & (d) \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

Para um defasador giratório com velocidade angular ω , substituindo θ por ωt em (2.4.7), então se pode escrever que:

$$I(\omega t) = \frac{1}{2} [A - B \cdot \text{sen}(2\omega t) + C \cdot \cos(4\omega t) + D \cdot \text{sen}(4\omega t)] \quad (2.4.9)$$

A equação (2.4.9) descreve uma série de Fourier truncada. Ela mostra que nós temos um termo constante (A), um termo de frequência dupla (B) e dois termos quádruplos de frequência (C e D). Experimentalmente, basta obter a função $I(\theta)$ e os parâmetros A , B , C e D através de sua decomposição (ou ajuste) pela equação (2.4.7).

2.5 Matriz de Jones e Lei de Malus

2.5.1 Introdução

Foi mostrado que os parâmetros de Stokes e o cálculo das matrizes de Muller podem ser usados para descrever qualquer estado de polarização. Em particular, em se tratando de um único feixe de luz polarizada o formalismo dos parâmetros de Stokes é completamente capaz de descrever qualquer estado de polarização que vai desde a luz completamente polarizada até à luz completamente não polarizada. Ainda mais, o formalismo dos parâmetros de Stokes pode ser usado para descrever a superposição de diversos feixes polarizados, em que não há nenhuma relação entre eles de fase ou de amplitude, ou seja, os feixes são incoerentes um em relação ao outro. Esta situação aparece quando os feixes ópticos são emitidos de diversas fontes independentes e então são superpostos.

Entretanto, há muitos experimentos onde diversos feixes devem ser adicionados e os feixes não são independentes um em relação ao outro, por exemplo, superposição de feixe num interferômetro. Nesse caso tem-se uma única fonte óptica e um único feixe que é dividido por um divisor de feixes [37]. A seguir é apresentado o formalismo de Jones para a luz completamente polarizada, que permitirá o modelamento teórico para a lei de Malus, generalizada, dessa luz através de um polarizador giratório.

2.5.2 O Vetor de Jones

Generalizando as ondas planas das equações (2.2.1) e (2.2.2), e utilizando quantidades complexas, pode escrever que:

$$E_x(z, t) = E_{ox} e^{i(kz - \omega t + \xi_x)} \quad (\text{a})$$

$$E_y(z, t) = E_{oy} e^{i(kz - \omega t + \xi_y)} \quad (\text{b}) \quad (2.5.1)$$

O propagador $kz - \omega t$ é agora suprimido, então a equação (2.5.1) é escrita como:

$$E_x(z, t) = E_{ox} e^{i\xi_x} \quad (\text{a})$$

$$E_y(z, t) = E_{oy} e^{i\xi_y} \quad (\text{b}) \quad (2.5.2)$$

A equação (2.5.2) pode ser arranjada numa matriz coluna 2 X 1:

$$|\vec{E}\rangle = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{ox} e^{i\xi_x} \\ E_{oy} e^{i\xi_y} \end{pmatrix} \quad (2.5.3)$$

A matriz da equação (2.5.3) é chamada de matriz coluna de Jones, ou simplesmente, vetor de Jones, que foi desenvolvido por R. Clark Jones em 1941 [40]. Com esse formalismo é possível definir algumas operações [41] tais como:

(i) *Soma*: sendo $|\vec{E}\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ e $|\vec{E}'\rangle = \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix}$ temos:

$$|\vec{E}\rangle + |\vec{E}'\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a + c \\ b + d \end{pmatrix} \quad (2.5.4)$$

(ii) *Produto Escalar*: considerando $|\vec{E}\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ e $|\vec{E}'\rangle = \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix}$ temos:

$$\langle \vec{E} | \vec{E}' \rangle = (a^* \quad b^*) \cdot \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = a^* c + b^* d \quad (2.5.5)$$

onde a matriz linha $\langle \vec{E} | = (a^* \quad b^*)$ é a transposta conjugada da matriz $|\vec{E}\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$.

Normalmente, o vetor de Jones é expresso na forma normalizada. A intensidade total do campo óptico é dada por:

$$I = E_x E_x^* + E_y E_y^* \quad (2.5.6)$$

A equação (2.5.6) pode ser obtida pela seguinte multiplicação matricial:

$$I = \langle \vec{E} | \vec{E} \rangle = \begin{pmatrix} E_x^* & E_y^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2.5.7)$$

Realizando a multiplicação matricial de (2.5.7), utilizando (2.5.3), obtem-se:

$$E_{ox}^2 + E_{oy}^2 = I = E_o^2 \quad (2.5.8)$$

É normal utilizar o vetor de Jones normalizado, impondo a condição $E_o^2 = 1$. A condição de normalização para a equação (2.5.7) pode ser escrita como:

$$\langle \vec{E} | \vec{E} \rangle = 1 \quad (2.5.9)$$

É bom enfatizar que o vetor de Jones só pode ser usado para luz completamente polarizada [37]. Usando o formalismo de Jones pode-se escrever o campo elétrico e os vários estados de luz completamente polarizada, já vistos anteriormente (veja seção 2.2.2).

a) Luz Polarizada Linearmente Horizontalmente (LHP)

$$E = \begin{pmatrix} E_{ox} e^{i\xi} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.5.10)$$

Da condição de normalização (2.5.9) encontra-se que $E_{ox}^2 = 1$. Assim, suprimindo $e^{i\xi}$, porque ele é unimodular, o vetor de Jones para a luz polarizada linearmente horizontalmente é escrito como:

$$E = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.5.11)$$

De modo similar, os vetores de Jones para os outros estados de polarização bem conhecidos são facilmente encontrados, como segue.

b) Luz Polarizada Linearmente Verticalmente (LVP)

$$E = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.5.12)$$

c) **Luz Polarizada Linearmente +45° (L + 45°)**

$$E = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.5.13)$$

d) **Luz Polarizada Linearmente -45° (L - 45°)**

$$E = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (2.5.14)$$

e) **Luz Polarizada Circularmente Direita (RCP)**

$$E = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad (2.5.15)$$

f) **Luz Polarizada Circularmente Esquerda (LCP)**

$$E = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (2.5.16)$$

Cada um dos vetores de Jones de (2.5.11) até (2.5.16) satisfazem a condição de normalização (2.5.9). Uma propriedade adicional é a de ortogonalidade, ou de ortonormalidade. Dois vetores \vec{A} e \vec{B} são ditos ortogonais se $\vec{A} \cdot \vec{B} = 0$ ou $\langle \vec{A} | \vec{B} \rangle = 0$. Se essa condição é satisfeita, então os vetores de Jones são ortogonais, se além dessa a condição (2.5.9) também for satisfeita dizemos que os vetores de Jones são ortonormais. Por exemplo, para a luz polarizada linearmente horizontalmente e para a luz polarizada linearmente verticalmente calcula-se:

$$(1 \ 0)^* \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.5.17)$$

então esses estados são ortogonais ou, desde que usemos vetores normalizados, ortonormais. Analogamente, para luz circularmente polarizada direita e esquerda:

$$(1 \ +i)^* \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} = 0 \quad (2.5.18)$$

Deste modo, a condição de ortogonalidade para dois vetores de Jones é:

$$\langle \vec{E}_1 | \vec{E}_2 \rangle = 0 \quad (2.5.19)$$

As condições de ortogonalidade (2.5.19) e de normalização (2.5.9) podem ser escrita em uma única equação, que fornece a condição de ortonormalidade:

$$\langle \vec{E}_i | \vec{E}_j \rangle = \delta_{ij}; \quad i, j = 1, 2 \quad (2.5.20)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker e tem a seguinte propriedade:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (2.5.21)$$

De maneira análoga à superposição de intensidades incoerentes ou o vetor de Stokes, suponha amplitudes coerentes, isto é, o vetor de Jones. Por exemplo, o vetor de Jones para polarização horizontal é E_H e para a polarização vertical é E_v , então:

$$|\vec{E}_H\rangle = \begin{pmatrix} E_{ox} e^{i\xi_x} \\ 0 \end{pmatrix} \quad e \quad |\vec{E}_v\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ E_{oy} e^{i\xi_y} \end{pmatrix} \quad (2.5.22)$$

Somando E_H e E_v tem-se:

$$|\vec{E}_H\rangle + |\vec{E}_v\rangle = \begin{pmatrix} E_{ox} e^{i\xi_x} \\ E_{oy} e^{i\xi_y} \end{pmatrix} \quad (2.5.23)$$

que é o vetor de Jones para a luz polarizada elipticamente. Assim, superpondo duas polarizações lineares ortogonais resultam em luz polarizada elipticamente. Por exemplo, se $E_{ox} = E_{oy}$ e $e^{i\xi_x} = e^{i\xi_y}$, então de (2.5.23), pode-se escrever:

$$|\vec{E}\rangle = E_{ox} e^{i\xi_x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.5.24)$$

que é o vetor de Jones para a luz polarizada linearmente $+45^\circ$. A equação (2.5.24) pode ser obtida pela soma das equações (2.5.11) e (2.5.12):

$$|\vec{E}\rangle = |\vec{E}_H\rangle + |\vec{E}_v\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.5.25)$$

que, com exceção do fator de normalização, é igual à equação (2.5.13).

2.5.3 As Matrizes de Jones

Agora, serão determinadas algumas matrizes que podem ser associadas a alguns sistemas ópticos, ou seja, matrizes que modificam o campo incidente, dando o campo emergente desejado. Para fazer isto, será assumido que as componentes do feixe emergente de um elemento polarizador estão linearmente relacionadas com as componentes do feixe incidente. Essa relação é escrita como:

$$\begin{aligned} E'_x &= j_{xx}E_x + j_{xy}E_y & (a) \\ E'_y &= j_{yx}E_x + j_{yy}E_y & (b) \end{aligned} \quad (2.5.26)$$

onde E'_x e E'_y são as componentes do feixe emergente e E_x e E_y são as componentes do feixe incidente. As quantidades j_{ik} , $i, k = x, y$ são os fatores de transformação. A equação (2.5.26) pode ser escrita na forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_{xx} & j_{xy} \\ j_{yx} & j_{yy} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2.5.27)$$

ou

$$|\vec{E}'\rangle = J|\vec{E}\rangle \quad (2.5.28)$$

onde

$$J = \begin{pmatrix} j_{xx} & j_{xy} \\ j_{yx} & j_{yy} \end{pmatrix} \quad (2.5.29)$$

A matriz 2×2 J é chamada de matriz de Jones. Agora, vamos determinar a matriz de Jones para um polarizador. Um polarizador é caracterizado pelas relações:

$$\begin{aligned} E'_x &= p_x E_x & (a) \\ E'_y &= p_y E_y & (b) \end{aligned} \quad (2.5.30)$$

com $0 \leq p_{x,y} \leq 1$. Para uma transmissão completa temos $p_{x,y} = 1$ e para uma atenuação completa temos $p_{x,y} = 0$. Em termos do vetor de Jones, (2.5.30) pode ser escrita como:

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_x & 0 \\ 0 & p_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2.5.31)$$

então a matriz de Jones para um polarizador é:

$$J_p = \begin{pmatrix} p_x & 0 \\ 0 & p_y \end{pmatrix} \quad 0 \leq p_{x,y} \leq 1 \quad (2.5.32)$$

Para um polarizador linear horizontal ideal há a completa transmissão ao longo do eixo horizontal x e completa atenuação ao longo do eixo vertical y , então a equação (2.5.32) se torna:

$$J = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.5.33)$$

Analogamente, para um polarizador linear vertical ideal, da equação (2.5.32) tem-se:

$$J = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.5.34)$$

Em geral, é útil conhecer a matriz de Jones para um polarizador rodado através de um ângulo θ . Ela é encontrada utilizando a transformação de rotação:

$$J_p(\theta) = J(-\theta) \cdot J \cdot J(\theta) \quad (2.5.35)$$

onde $J(\theta)$ é a matriz de rotação:

$$J(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \text{sen} \theta \\ -\text{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.5.36)$$

Para um polarizador linear representado por (2.5.32), utilizando (2.5.35) e (2.5.36), calcula-se:

$$J_p(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\text{sen} \theta \\ \text{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_x & 0 \\ 0 & p_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \theta & \text{sen} \theta \\ -\text{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.5.37)$$

Realizando a multiplicação matricial de equação (2.5.37), é determinada a matriz de Jones para um polarizador rodado:

$$J_p(\theta) = \begin{pmatrix} p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta & (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta \\ (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta & p_x \sin^2 \theta + p_y \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (2.5.38)$$

Para um polarizador horizontal ideal em que $p_x = 1$ e $p_y = 0$ na expressão (2.5.38), então matriz de Jones para um polarizador linear horizontal ideal é:

$$J_p(\theta) = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (2.5.39)$$

2.5.4 A Lei de Malus

Agora, será dada atenção para uma das aplicações das seções 2.5.2 e 2.5.3. Será determinado o vetor de Stokes para o feixe emergente de um polarizador linear horizontal ideal rodado. O vetor de Jones do feixe incidente é:

$$|\vec{E}\rangle = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2.5.40)$$

Para determinar diretamente o vetor de Jones e a intensidade do feixe emergente, é interessante restringir-se ao caso onde o feixe incidente é polarizado linear verticalmente, então:

$$|\vec{E}\rangle = \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \end{pmatrix} = E_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.5.41)$$

utilizando a matriz de Jones para o polarizador linear da equação (2.5.39) e as equações (2.5.27), (2.5.28) e (2.5.41) pode-se escrever:

$$|\vec{E}'\rangle = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \text{sen} \theta \cos \theta \\ \text{sen} \theta \cos \theta & \text{sen}^2 \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.5.42)$$

que resulta em:

$$|\vec{E}'\rangle = \begin{pmatrix} E_x \cos^2 \theta \\ E_x \text{sen} \theta \cos \theta \end{pmatrix} = E_x \begin{pmatrix} \cos^2 \theta \\ \text{sen} \theta \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.5.43)$$

A intensidade do feixe emergente (veja equação (2.5.7), será dada por:

$$I' = \langle \vec{E}' | \vec{E}' \rangle = \begin{pmatrix} E_x^* \cos^2 \theta & E_x^* \text{sen} \theta \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \cos^2 \theta \\ E_x \text{sen} \theta \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.5.44)$$

$$I' = E_x^* E_x \cos^2 \theta \cos^2 \theta + E_x^* E_x \text{sen}^2 \theta \cos^2 \theta = E_x^* E_x \cos^2 \theta (\text{sen}^2 \theta + \cos^2 \theta)$$

que leva a:

$$I' = E_x^* E_x \cos^2 \theta = \langle \vec{E} | \vec{E} \rangle \cos^2 \theta \quad (2.5.45)$$

ou ainda:

$$I' = I \cos^2 \theta \quad (2.5.46)$$

onde $I = \langle \vec{E} | \vec{E} \rangle = E_x^* E_x$ é a intensidade do feixe incidente.

A equação (2.5.46) é a lei de Malus, que foi descoberta experimentalmente por Étienne-Louis Malus em 1809 enquanto observava luz não polarizada através de um cristal de calcita. Essa é válida apenas para um polaróide ideal, não valendo para um polaróide comum, pois ele não extingue completamente a componente y [41]. Então para um caso mais geral, a equação (2.5.46) pode ser escrita como:

$$I' = I \cos^2(\theta + \alpha) + I_o \quad (2.5.47)$$

onde α representa o quanto a luz emitida pode estar rodada em relação ao referencial do laboratório e I_o representa a parte não polarizada da luz emitida que passa pelo polarizador. Para uma generalização mais completa para a lei de Malus veja o apêndice B.

2.6 Mecânica Molecular e Métodos de Química Quântica

2.6.1 Introdução

Mecânica Molecular é um método utilizado para calcular a estrutura e a energia das moléculas, baseado na aproximação de Born-Oppenheimer, onde os elétrons não são considerados explicitamente, sendo esta baseada na mecânica clássica. Uma suposição é feita sobre os comprimentos e ângulos “naturais” de ligação, cujos desvios resultam em tensão de ligação e tensão angular, respectivamente. Para os átomos ligados são utilizados uma função de energia empírica que tenta descrever as ligações covalentes através de potenciais de osciladores harmônicos. Já os átomos não ligados são descritos através de potenciais tipo Van der Waals e eletrostáticos [47].

2.6.2 Campos de Força

O campo de força é um conjunto de potenciais utilizados para calcular a energia e a geometria de uma molécula. Sendo este elaborado de forma que contenha uma coleção de diferentes tipos de átomos, parâmetros (para comprimento, ângulos de ligação, etc.) e equações para calcular a energia de uma molécula, como as energias de estiramento de ligação e de distorção de ângulo de ligação (tanto de valência quanto diedro) de uma molécula, quando comparadas com sua conformação não tensionada [48]. Vários métodos que utilizam campos de força podem ser citados [49]. Um destes métodos é o AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*⁶). Ele é utilizado, principalmente, para calcular a energia livre, para construir

⁶ Construção Assistida de Modelos com Refinamento de Energia.

e editar as estruturas moleculares, para obter a topologia e parâmetros do campo de força [50-51]. No campo de força AMBER assume-se o seguinte potencial aditivo [52]:

$$V = \sum_{\text{ligações}} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ângulos}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{diedros}} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i,j} \left\{ 4a(vdw)\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + a(coul) \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (2.6.1)$$

onde o primeiro termo é o potencial de estiramento das ligações químicas e está associada ao tamanho das mesmas, sendo K_r a constante de força da ligação, r representa o comprimento da ligação e r_{eq} é o comprimento desta para a geometria de equilíbrio (mínimo energético). A constante K_r fornece uma boa idéia da tendência de dois átomos permanecerem em sua distância de equilíbrio r_{eq} . Esta tendência será tão maior quanto maior o valor desta constante. O segundo termo está associado às deformações nos valores dos ângulos de ligação entre três átomos consecutivos escolhidos. Sendo K_θ o análogo ao K_r para vibrações nucleares, com os valores desta constante determinando uma tendência de permanência dos átomos num ângulo de equilíbrio θ_{eq} . O terceiro termo é a energia associada aos ângulos formados por quatro átomos consecutivos, com n dobras possíveis e sua tendência de permanecer em conformações que conferem mínimos de energias, ou seja, representa a forma analítica para as torções diedrais ϕ , onde γ é um ângulo onde ocorre um máximo na energia potencial de torção e n é a multiplicidade deste máximo. Por último, o quarto termo se refere às interações de Van der Waals e de Coulomb, ambas para átomos não ligados ou afastados no mínimo por três ligações químicas. Nestas ligações, r_{ij} é a distância entre os átomos i e j , $a(vdw)$ e $a(cou)$ são os fatores que diminuem, respectivamente, as intensidades das interações de Van der Waals e de Coulomb para átomos afastados por três ligações químicas, sendo que no potencial de Coulomb q_i e q_j são as cargas parciais. Os parâmetros de Lennard-Jones σ_{ij} e ϵ_{ij} descrevendo as interações de Van der Waals são, respectivamente, o diâmetro atômico efetivo e a profundidade do poço potencial entre átomos do mesmo elemento químico. Para interações entre átomos de elementos diferentes, usam-se as regras de Lorentz-Berethelot [53]:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (2.6.2)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2.6.3)$$

Os métodos do campo da força são utilizados primeiramente para predizer duas propriedades: geometria e energias relativas. Porém os zeros de energia são escolhidos arbitrariamente, por conveniência. Dessa maneira, não é possível utilizar estes métodos para comparar energias de diferentes conformações de uma mesma molécula, isto é, onde os tipos de átomos e as ligações são os mesmos [54]. Para se comparar duas configurações diferentes de uma mesma molécula, vamos utilizar métodos de química quântica.

2.6.3 Métodos de Química Quântica

Alguns dos métodos associados à química quântica são os seguintes: *ab initio* (primeiros princípios), DFT (Teoria de Densidade Funcional) e o semi-empírico. Para resolver os métodos quânticos é utilizada a equação de Schrödinger independente do tempo[54]:

$$H\psi = E\psi \quad (2.6.4)$$

onde H é o hamiltoniano que descreve um dado sistema de partículas, E é a energia total deste sistema e ψ é a função de onda que descreve o sistema podendo ser bem conhecido para um dado conjunto de partículas representado por H . Os métodos semi-empíricos têm maior deficiência na precisão da resolução da equação de Schrödinger, porém ele é muito mais rápido que o método *ab initio*. Para resolver essa deficiência são utilizados algoritmos baseados em dados experimentais. Um destes algoritmos é o AM1 (*Austin Model 1*), que caracteriza a repulsão núcleo-núcleo adicionando funções gaussianas [54-56], ficando o modelo todo parametrizado novamente. Uma das principais vantagens do AM1 é sua capacidade reprodutível das ligações de hidrogênio e melhor determinação das energias de ativação para reações.

2.6.4 Ângulos de torção e Ângulos de Torção Imprópria

O ângulo de torção é uma ferramenta descritiva muito útil, com esta podem-se obter todas as combinações de átomos tetraédricos, trigonais e diagonais. Ele é a posição relativa, ou o ângulo, entre as ligações A-X e B-Y, quando considerando que quatro átomos estejam conectados na ordem A-X-Y-B. Pode-se também considerar o ângulo entre dois planos A-X-Y e X-Y-B. Já o ângulo de torção imprópria, onde o ângulo de torção não é definido por quatro átomos conectados seqüencialmente. Ele é utilizado para descrever a orientação relativa de átomos num sítio ativo ou pode ser também utilizado para descrever a geometria em torno de um átomo particular [55].