

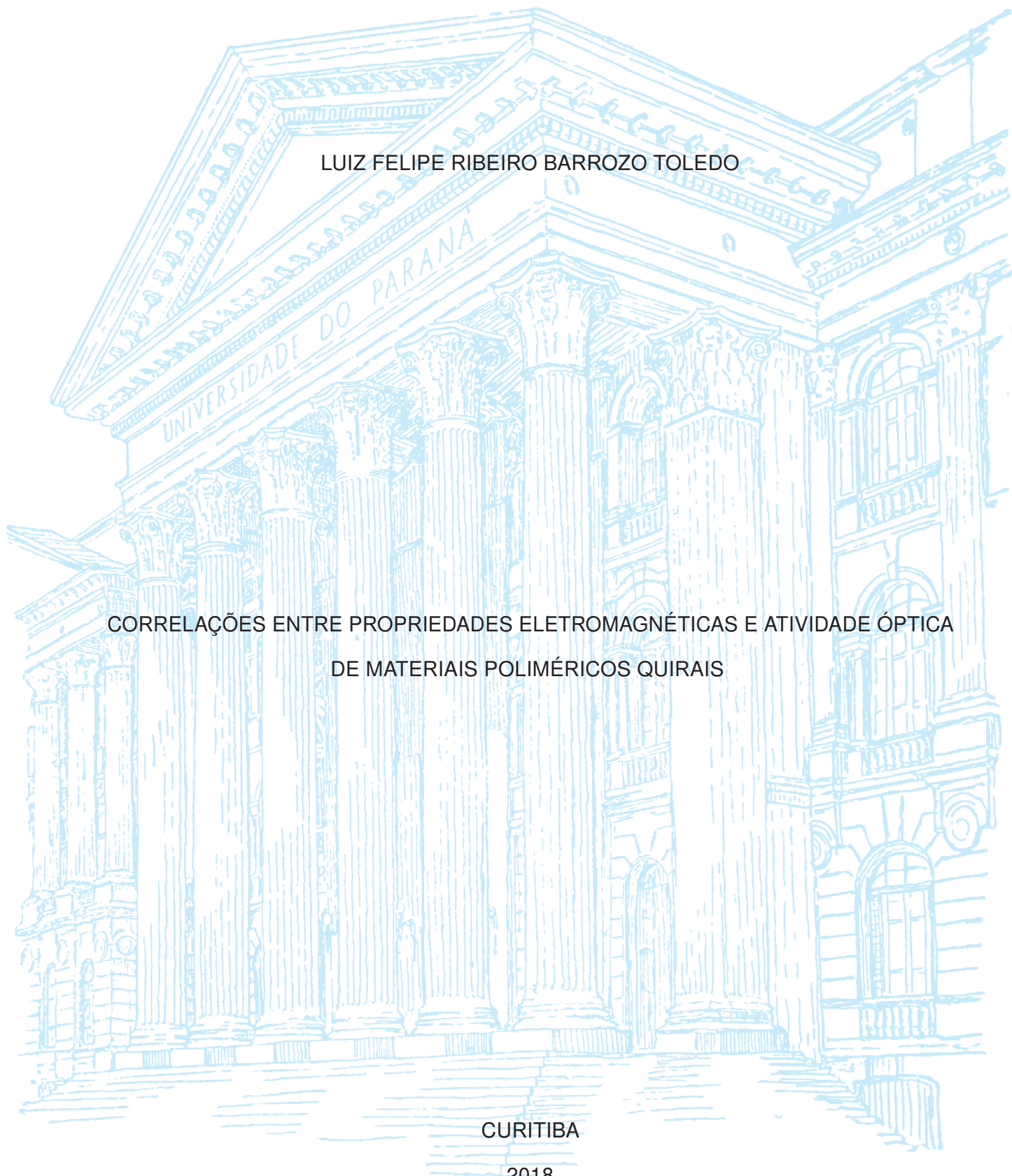
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIZ FELIPE RIBEIRO BARROZO TOLEDO

CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS E ATIVIDADE ÓPTICA
DE MATERIAIS POLIMÉRICOS QUIRAIS

CURITIBA

2018



LUIZ FELIPE RIBEIRO BARROZO TOLEDO

CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS E ATIVIDADE ÓPTICA
DE MATERIAIS POLIMÉRICOS QUIRAIS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Área de concentração: *Engenharia e Ciência dos Materiais*.

Orientador: Leni Campos Akcelrud.

Coorientador: Edemir Luiz Kowalski.

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

T649c

Toledo, Luiz Felipe Ribeiro Barrozo

Correlações entre propriedades eletromagnéticas e atividade óptica de materiais poliméricos quirais [recurso eletrônico] / Luiz Felipe Ribeiro Barrozo Toledo. – Curitiba, 2018.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Leni Campos Akcelrud – Coorientador: Edemir Luiz Kowalski.

1. Polímeros. 2. Metamateriais. 3. Óptica. 4. Quiralidade. I. Universidade Federal do Paraná. II. Akcelrud, Leni Campos. III. Kowalski, Edemir Luiz. IV. Título.

CDD: 547.7

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUIZ FELIPE RIBEIRO BARROZO TOLEDO** intitulada: **CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS E ATIVIDADE ÓPTICA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS QUIRAIS**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 17 de Dezembro de 2018.

LENI CAMPOS AKCELROD
Presidente da Banca Examinadora

PAULO BARBEITAS MIRANDA
Avaliador Externo (USP)

ROBERTO MENDONÇA FARIA
Avaliador Externo (USP)

JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA
Avaliador Externo (UFPR)

IVALDO RIBEIRO
Avaliador Interno (UFPR)

*Aos meus avós, meus pais, meu
irmão, à minha esposa e minha
filha.*

AGRADECIMENTOS

À minha querida orientadora professora Leni pelo seu conhecimento, sua experiência, sua paciência e por ter depositado em mim sua confiança.

Ao professor Kowalski, meu co-orientador, por todos os conselhos, por ter acreditado em mim e por ter aberto tantas portas.

Ao professor Marletta, por todo o apoio, pelos equipamentos, pelo auxílio teórico e pelas discussões científicas.

Aos amigos do grupo LaPPS pelo companheirismo, pela amizade, pelas discussões e pela paciência com o colega que não é Químico.

À UFPR, ao PIPE e ao INEO pelo suporte.

Ao LACTEC por sempre me apoiar e ter me ajudado muito nesses anos todos.

À todos os amigos do LACTEC.

Aos meus pais Maria Amelia e Anselmo Luiz, por muitos anos de dedicação incondicional, por todos os conselhos, pelo amor e afeto. Ao meu irmão, Fernando Henrique, pela grande parceria e amizade. Aos meus parentes e familiares pelo reconhecimento e por todo apoio.

À minha amada esposa Maria Cristina, pelo amor, pela compreensão, pela paciência, por ter sempre me apoiado incondicionalmente, ficando ao meu lado em todos os momentos.

À minha querida filha Maria Carolina, pelo grande amor, pelo carinho, pelo companheirismo e pela sua paciência.

Agradeço à todos os meus amigos, Martins, Lazzaretti, Fabio Guerra, Miron, Brunetti, Nelson, Vítor pela amizade e pela compreensão nos momentos de ausência.

Agradeço à todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização dessa Tese de Doutorado.

Quem alcança seu ideal, vai além dele.

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Este trabalho descreve uma metodologia inovadora de estudo das propriedades quiro-ópticas de matérias quirais através do emprego da elipsometria de transmissão e emissão. As técnicas foram aplicadas em filmes finos de copolímeros de fluorenos que apresentam grande atividade óptica. A atividade óptica foi obtida através da inserção de um carbono quiral na cadeia lateral. Pelo uso da elipsometria de transmissão é possível a determinação direta do parâmetro quiralidade. O trabalho apresenta o estudo de quatro copolímeros que apresentam variações sistemáticas em sua cadeia. Até onde se sabe, esse trabalho é o primeiro a reportar o procedimento experimental para a determinação direta do parâmetro quiralidade para materiais poliméricos com resposta na faixa do visível.

Palavras-chave: Polímeros, Metamateriais, Atividade Óptica, Quiralidade.

ABSTRACT

This work describes an innovative methodology for the study of the chiro-optical properties of chiral materials through the use of transmission and emission ellipsometry. The techniques were applied to thin films of fluorene based copolymers which exhibit high optical activity. Optical activity was obtained by insertion of a chiral carbon into the side chain. By the use of transmission ellipsometry it is possible to directly determine the chirality parameter. This work presents the study of four copolymers in which systematic variations in their chain is observed. To the best of our knowledge, this work is the first to report the experimental procedure to the direct determination of the chirality parameter for polymeric materials with response in the visible range.

Keywords: Polymers, Metamaterials, Optical Activity, Chirality.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Aplicações de Metamateriais	18
2.2	Parâmetros Eletromagnéticos dos Materiais	18
2.3	Elipse de Polarização	31
3.1	Materiais Poliméricos LaPPS61: poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate)fluorene)] LaPPS62: (poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate))fluorene-alt- 5,8-(2,3-bis(phenyl)quinoxaline)]) LaPPS63: (poly[9,9-bis(3-((S)-2- methylbutylpropanoate))fluorene-alt-1,4-phenylene)]) LaPPS64: (poly[9,9- bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate))fluorene-alt-4,4'-biphenylene)])	37
3.2	Elipsometria de Transmissão	38
3.3	Espectro da Fonte de Luz	38
3.4	Espectros Transmitidos para Diversos Ângulos do Quarto de Onda	39
3.5	Parâmetros de Stokes da fonte de luz	39
3.6	Elipsometria de Emissão	40
3.7	Elipsometria da Atividade Óptica Raman	42
4.1	Parâmetros de Stokes - Lapps61	44
4.2	Parâmetros de Stokes - Lapps62	44
4.3	Parâmetros de Stokes - Lapps63	45
4.4	Parâmetros de Stokes - Lapps64	45
4.5	Elipse de Polarização - Lapps61	46
4.6	Elipse de Polarização - Lapps62	47
4.7	Elipse de Polarização - Lapps63	47
4.8	Elipse de Polarização - Lapps64	48
4.9	Fator de Dissimetria - Lapps61	49
4.10	Fator de Dissimetria - Lapps62	49
4.11	Fator de Dissimetria - Lapps63	50
4.12	Fator de Dissimetria - Lapps64	50
4.13	Parâmetro de Quiralidade - Lapps61	51
4.14	Parâmetro de Quiralidade - Lapps62	51
4.15	Parâmetro de Quiralidade - Lapps63	52
4.16	Parâmetro de Quiralidade - Lapps64	52
4.17	Parâmetros de Stokes - Lapps61	54

4.18	Parâmetros de Stokes - Lapps62	55
4.19	Parâmetros de Stokes - Lapps63	55
4.20	Parâmetros de Stokes - Lapps64	56
4.21	Elipse de Polarização - Lapps61	56
4.22	Elipse de Polarização - Lapps62	57
4.23	Elipse de Polarização - Lapps63	57
4.24	Elipse de Polarização - Lapps64	58
4.25	Fator de Dissimetria - Lapps61	58
4.26	Fator de Dissimetria - Lapps62	59
4.27	Fator de Dissimetria - Lapps63	59
4.28	Fator de Dissimetria - Lapps64	60
4.29	Absorção e Emissão - Lapps61	60
4.30	Absorção e Emissão - Lapps62	61
4.31	Absorção e Emissão - Lapps63	61
4.32	Absorção e Emissão - Lapps64	62
4.33	Absorção e Emissão - Lapps63	63
4.34	Absorção e Emissão - Lapps64	63
4.35	Espalhamento Raman - LaPPS63	64
4.36	Espalhamento Raman - LaPPS64	64
4.37	Espalhamento Raman - Ângulos - LaPPS63	65
4.38	Espalhamento Raman - Ângulos - LaPPS64	66
4.39	Parâmetro de Stokes - Espalhamento Raman - LaPPS63.	66
4.40	Parâmetro de Stokes - Espalhamento Raman - LaPPS64.	67
4.41	S_i/S_0 - Espalhamento Raman - LaPPS63	67
4.42	S_i/S_0 - Espalhamento Raman - LaPPS64.	68
4.43	P R G - Espalhamento Raman - LaPPS63	68
4.44	P R G - Espalhamento Raman - LaPPS64	69

LISTA DE TABELAS

2.1	Estados de Polarização da Luz	33
4.1	Propriedades Quirais	53
4.2	Modos Vibracionais	65

LISTA DE ACRÔNIMOS

BWM	Back-ward Wave Media
CD	Circular Dichroism
DFT	Density Function Theory
DNG	Double Negative
FDTD	Finite Difference Time Domain
L+45°	Linear +45° <i>Polarized</i>
L-45°	Linear -45° <i>Polarized</i>
LCP	Left Circular Polarized
LHP	Linear Horizontal Polarized
LVP	Linear Vertical Polarized
LHM	Left Handed Media
NIM	Negative Index Material
RCP	Right Circular Polarized
RF	Radio Frequência
ROA	Raman Optical Activity
SPFT	Strong-Property-Fluctuation Theory
SRR	Split Ring Ressonators
TD-DFT	Time-Dependent Density Function Theory
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

η_{eff}	Índice de Refração
ϵ	Permissividade Elétrica
μ	Permeabilidade Magnética
κ	Parâmetro Quiralidade
π	pi
α	polarização alfa
β	polarização beta
ω	frequência angular
S_n	Parâmetro de Stokes n
g	fator de dissimetria
r	fator de assimetria

SUMÁRIO

1	Introdução	15
1.1	Objetivo Geral	16
1.2	Objetivos Específicos	16
2	Revisão Bibliográfica	17
2.1	Metamateriais	17
2.2	Metamateriais a partir da quiralidade	19
2.3	Materiais Bi-Isotrópicos	20
2.4	Homogeneização	23
2.4.1	Polarizabilidade	24
2.4.2	Parâmetros Efetivos	25
2.4.3	Estruturas Quirais	26
2.5	Cálculo Teórico do Parâmetro Quiralidade	28
2.6	A relação de Kramers-Kronig	29
2.7	Emissão de Luz Circular	29
2.8	Polarização da Luz	29
2.8.1	Polarização Linear	30
2.8.2	Polarização Linear Inclinada	30
2.8.3	Polarização Elíptica	30
2.8.4	Polarização Circular	30
2.8.5	Elipse de Polarização	30
2.9	Parâmetros de Stokes	31
2.10	Matriz de Muller	33
2.11	Elipsometria	34
2.12	Determinação Experimental do Parâmetro Quiralidade	35
2.13	Espalhamento Raman - Atividade Óptica	35
3	Métodos Experimentais	37
3.1	Materiais Utilizados	37
3.2	Elipsometria de Transmissão	38
3.3	Elipsometria de Emissão	40
3.4	Absorção	41
3.5	Elipsometria do Espalhamento Raman	41

4	Resultados e Discussões	43
4.1	Elipsometria de Transmissão	43
4.2	Elipsometria de Emissão	54
4.3	Absorção e Emissão	60
4.4	Comparação do Parâmetro de Stokes S3 para Transmissão e Emissão	62
4.5	Elipsometria do Espalhamento Raman	64
5	Considerações Finais	70
5.1	Conclusões	70
5.2	Trabalhos Futuros	70
	Referências	72
	Apêndice A: Artigos	77

1 Introdução

Metamateriais são estruturas artificiais que apresentam propriedades eletromagnéticas excepcionais, normalmente não encontradas na natureza [1], em particular o índice de refração é muito baixo, chegando a ser menor que zero. Esses materiais, vislumbrados desde a década de 60, tornaram-se foco de diversos estudos a partir dos trabalhos de Pendry [2] e Shelby [3].

As propriedades especiais dos metamateriais abriram o mais recente campo de estudo teórico e de aplicações tecnológicas na Ciência dos Materiais, destacando-se novos circuitos de micro-ondas e antenas, lentes perfeitas, com possibilidade de resolução além do limite da difração e desenvolvimento de circuitos de nano fotônica. Podem ainda serem empregados como chaves e moduladores de ondas eletromagnéticas, desde Rádio Frequência (RF) até o domínio óptico [4]. O índice de refração como parâmetro primário de um determinado material η_{eff} pode ser definido pela Equação 1.1 onde ϵ' e μ' representam a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética, respectivamente, e κ é um parâmetro relacionado com a quiralidade, que caracteriza a dissimetria molecular, conferida pela presença de carbonos assimétricos e/ou a presença de morfologias preferenciais tais como hélices direita ou esquerda, etc.

$$\eta_{eff} = \sqrt{\epsilon' \mu'} \pm \kappa \quad (1.1)$$

A Equação 1.1 mostra que valores baixos de índice de refração podem ser conseguidos com a diminuição de ϵ' e μ' e na realidade esta abordagem foi a primeira a ser seguida [4]. No entanto estas propriedades são de difícil acesso e a tendência atual é a diminuição do η_{eff} através da preparação de materiais quirais que se caracterizam pelo alto κ (parâmetro de quiralidade) sem necessitar de valores negativos para de ϵ' e μ' [5] e [6].

As manifestações ópticas da quiralidade molecular incluem o dicroísmo circular, a birrefringência circular e luminescência circularmente polarizada.

Recentemente várias estruturas quirais poliméricas foram sintetizadas pelo LaPPS/UFPR – Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, com altos valores de parâmetro de quiralidade [7]. As propriedades ópticas destes polímeros foram avaliadas por dicroísmo circular, incluindo estudos de efeitos morfológicos no efeito Cotton, entre outros. Em [7], um dos polímeros apresentou o maior parâmetro de quiralidade publicado até o momento. Os detalhes desta pesquisa encontram-se descritos e discutidos na referência [7]. Tais resultados foram consequência do esforço conjunto do LaPPS e do Institute for Lasers, Photonics, and Biophotonics da University at Buffalo e The State University of New York. A partir dos avanços obtidos em [7], novas estruturas quirais foram fabricadas e caracterizadas. Recentemente foi demonstrada uma técnica de fabricação de metamateriais a partir de polímeros quirais, obtendo-se assim um meio que apresenta quiralidade em duas escalas: molecular e geométrica [8].

Considerando a disponibilidade de polímeros com quiralidade comprovada e medida, torna-se interessante avaliar as propriedades eletromagnéticas correspondentes de modo a investigar quais parâmetros estruturais e morfológicos alteram estas propriedades. Esta abordagem se torna especialmente atraente uma vez que a estrutura macromolecular foi variada sistematicamente, isto é, as alterações nos polímeros foram feitas introduzindo-se diferentes grupamentos em esqueletos poliméricos básicos com conjugação estendida ao longo de toda cadeia.

Assim, o objetivo principal do presente projeto consiste em avaliar as propriedades foto-físicas de materiais constituídos de polímeros quirais, numa tentativa pioneira de correlacionar a estrutura e morfologia macromolecular com as propriedades eletromagnéticas do material como um todo. Adicionalmente nesse trabalho é empregado a técnica de elipsometria de transmissão e emissão para determinação direta do parâmetro quiralidade. O objetivo maior desse trabalho consiste em abrir uma nova avenida para este campo de fronteira estratégico para o País, tanto através dos resultados obtidos como na formação de recursos humanos para seu desenvolvimento e consolidação.

1.1 Objetivo Geral

Determinar as propriedades eletromagnéticas de materiais poliméricos quirais e correlacionar tanto a constituição química como a morfologia macromolecular com as propriedades eletromagnéticas.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinação experimental das propriedades ópticas de filmes poliméricos.
- Estudar as técnicas de homogeneização das propriedades eletromagnéticas.
- Determinar as propriedades efetivas de metamateriais confeccionados com materiais poliméricos quirais em diversos arranjos geométricos.
- Correlacionar a constituição química e morfologia macromolecular com as propriedades eletromagnéticas

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Metamateriais

Os metamateriais pertencem ao grupo dos materiais artificiais, que se tornaram um dos temas mais importantes da teoria eletromagnética das últimas décadas. Esses materiais são desenvolvidos com o intuito de se obter estruturas com propriedades eletromagnéticas não usuais e até mesmo imprevistas.

Existem diversas possibilidades de aplicações de metamateriais, principalmente nos setores industriais relacionadas à tecnologia da informação e comunicação, tecnologias aeroespaciais e defesa. Aplicações na área de saúde, energia e ambientais também são vislumbradas. Dos diversos dispositivos possíveis de serem desenvolvidos, pode-se citar: sensores, superlentes, diodos emissores de luz e absorvedores perfeitos de luz [9] com possibilidade de aplicação na construção de células fotovoltaicas. Algumas dessas aplicações são mostradas na Figura 2.1.

A Figura 2.1a mostra a simulação (topo) e um experimento (inferior) de uma capa da invisibilidade para ondas eletromagnéticas. É possível verificar pela análise da Figura que a estrutura quase não distorce a onda de luz, fazendo com que o conteúdo da estrutura não seja sentido pela onda, ou seja, tornando-o invisível. A Figura 2.1b mostra a simulação da distribuição de campos de luz viajando em um material óptico denso. O material funciona como uma armadilha e absorve fótons de todas as direções, imitando o fenômeno de um buraco negro. A Figura 2.1c mostra o funcionamento de uma superlente. Diferentemente de uma lente convencional, uma superlente reconstrói a imagens usando não somente a onda propagante, mas também utilizando a onda evanescente. É possível ver a imagem da nano-estrutura “NANO” (topo) com a utilização de uma superlente (central) e sem ela (inferior). Verifica-se pela análise da Figura c que a colocação da superlente melhora significativamente a resolução da imagem.

Diferentemente dos materiais convencionais, as propriedades dos metamateriais não são determinadas somente pelos seus elementos químicos constituintes, mas principalmente pelo seu arranjo e sua estrutura. Essas estruturas são consideradas artificiais já que até o momento não foram identificadas na natureza materiais com índice de refração negativo. Comportam-se, no entanto, como os materiais tradicionais em termos de comportamento físico-químico [1]-[4].

Os parâmetros que caracterizam as propriedades eletromagnéticas de um meio são a permissividade elétrica ϵ e a permeabilidade magnética μ . Desse modo, pode-se classificar os materiais conforme mostrado na Figura 2.2.

No primeiro quadrante da Figura 2.2 estão os materiais que apresentam simultaneamente permissividade e permeabilidade positivas, que incluem a maioria dos materiais dielétricos. O segundo quadrante inclui os materiais metálicos, ferroelétricos bem como alguns semicondutores dopados. O quarto quadrante inclui alguns ferrites. O terceiro

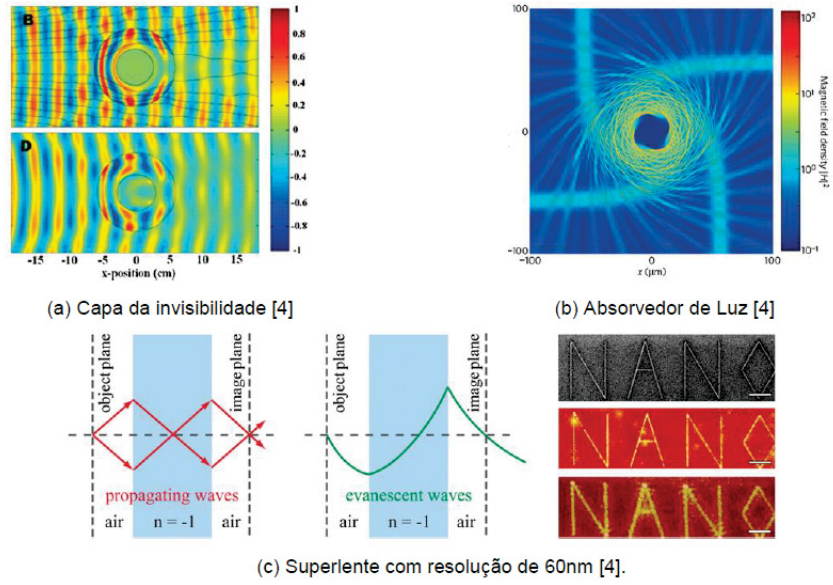


Figura 2.1: Aplicações de Metamateriais

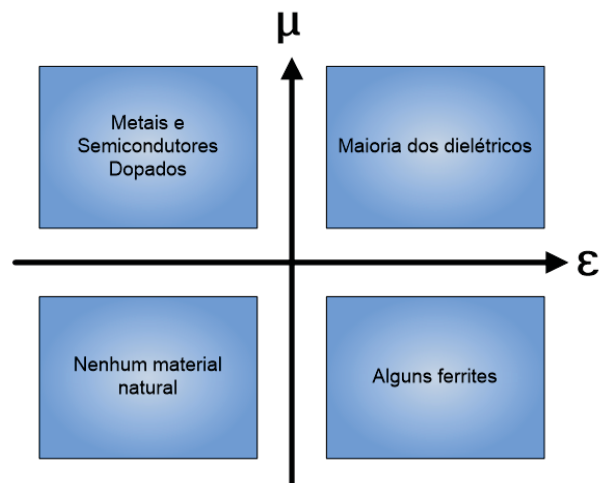


Figura 2.2: Parâmetros Eletromagnéticos dos Materiais

quadrante, por sua vez, inclui materiais que apresentam simultaneamente permissividade e permeabilidade negativas, que até o momento não existem naturalmente. Esse tipo de material apresenta propriedades eletromagnéticas distintas que possibilitam a exploração de novos fenômenos.

Pelo fato desses materiais apresentarem simultaneamente permissividade e permeabilidade negativas, eles são conhecidos como *left-handed materials* (LHMs) ou *negative-index materials* (NIMs). Adicionalmente estes também são chamados de *back-ward wave media* (BW media), *double negative* (DNG) ou até mesmo como meio de Veselago [10]. Esses materiais, vislumbrados desde a década de 60 [1], tornaram-se foco de diversos estudos a partir dos trabalhos de Pendry [2] e Shelby [3], conforme já mencionado.

De modo a se obter um material que apresente simultaneamente permissividade e permeabilidade negativas, diversas estruturas foram previamente estudadas, e descritas como materiais artificiais, com propriedades elétricas e magnéticas distintas. Para tanto, modificam-se as frequências de ressonância da parte elétrica e magnética das estruturas, de forma independente, de modo que elas apresentem permissividade e permeabilidade negativas em uma mesma faixa de frequência [11]-[12]. Pela superposição da faixa de frequência em que as estruturas apresentam as propriedades elétricas e magnéticas negativas, é possível a confecção de um material que apresente índice de refração negativo nesta faixa, conforme demonstrado experimentalmente [13]-[3].

Os metamateriais, portanto, são constituídos de estruturas distribuídas periodicamente ou mesmo aleatoriamente, sendo tanto o tamanho como o espaçamento entre essas estruturas menores que o comprimento da onda eletromagnética de trabalho (UV-VIS). Assim sendo, o resultado médio da resposta de cada constituinte é o que importa para o resultado final. Por isso, o metamaterial não-homogêneo é representado por um equivalente homogêneo e os parâmetros eletromagnéticos são parâmetros efetivos.

A validade do uso dos parâmetros efetivos requer que o tamanho das estruturas seja ao menos uma ordem de grandeza menor que o comprimento de onda de trabalho. A confecção de metamateriais que operem em frequências ópticas constitui o grande desafio a ser enfrentado, que pode ser encarado das formas apresentadas no item a seguir. A diminuição da escala das estruturas tem propiciado a operação em frequências cada vez maiores [13]-[14], inclusive no espectro óptico [15]-[16].

2.2 Metamateriais a partir da quiralidade

A obtenção de materiais que apresentem simultaneamente permissividade elétrica e permeabilidade magnética negativas é o primeiro caminho para se conseguir índices de refração negativos (ou muito baixos), conforme mostrado na Equação 1.1. Esta estratégia, no entanto é extremamente complexa, porque tenta alterar características intrínsecas dos materiais. A segunda abordagem, através da aplicação de materiais quirais foi primeiramente demonstrada na literatura através dos trabalhos de Tretyakov et al. [17] e Pendry [18].

Do ponto de vista eletromagnético, um material linear, homogêneo, com quiralidade isotrópica, tem a relação constitutiva no domínio da frequência [19], conforme a equação 2.1, onde ϵ é a permissividade elétrica, μ é a permeabilidade magnética, κ é o parâmetro quiralidade e χ_t é o parâmetro de Tellegen.

$$D = \epsilon E + \xi H \quad (2.1a)$$

$$B = \varsigma E + \mu H \quad (2.1b)$$

$$\xi = (\chi_t - j\kappa)\sqrt{\epsilon_0\mu_0} \quad (2.1c)$$

$$\varsigma = (\chi_t + j\kappa)\sqrt{\epsilon_0\mu_0} \quad (2.1d)$$

O parâmetro κ determina o grau de quiralidade do material. Para um meio racêmico esse parâmetro é nulo. O parâmetro χ_t por sua vez descreve o efeito magneto-elétrico. Verifica-se pela equação 2.1 que os parâmetros apresentam uma diferença de fase. Desse modo, se o efeito magneto-elétrico está em fase com o campo de excitação, tem-se um meio de Tellegen.

Materiais quirais apresentam atividade óptica, ou seja, possuem índices de refração distintos para a polarização direita e esquerda, de modo que para uma das polarizações, dependendo da magnitude do parâmetro de quiralidade κ , o índice de refração pode ser negativo [4],[18]. A tentativa de construção de metamateriais, pelo emprego da quiralidade foi realizada por diversos grupos [20]-[21]. Nesta abordagem, o desafio é encontrar estruturas que apresentam grande atividade óptica [22] em uma determinada faixa do espectro e ainda, que as perdas de propagação nesta faixa sejam as menores possíveis.

Neste sentido, os materiais poliméricos que apresentam grande atividade óptica são bons candidatos para a confecção de metamateriais a partir da quiralidade [6],[7]. Adicionalmente os polímeros apresentam a capacidade de formar filmes finos e homogêneos a partir de técnicas usuais como deposição rotacional (spin coating) ou vazamento de solução (film casting), tornando-os particularmente atraentes para a confecção de dispositivos opto-eletrônicos.

Portanto, polímeros quirais, que apresentam grande atividade óptica, podem ser utilizados como blocos fundamentais para a construção de metamateriais ópticos, de forma mais simplificada do que a construção de nano estruturas [6],[7].

Com o intuito de elevar a magnitude do parâmetro de quiralidade, e assim aumentar as chances de obtenção de índices de refração negativos, a quiralidade dos materiais poliméricos foi conseguida através de introdução de centros de assimetria na cadeia e simultaneamente através da indução de conformações específicas, cujas geometrias conferissem quiralidade como hélices direitas ou esquerdas obtendo-se a quiralidade nos níveis molecular e geométrico [8].

Os resultados preliminares das simulações mostradas em [8] são promissores, dando origem a muitas possibilidades de investigação, tanto envolvendo as propriedades materiais como de arranjos geométricos. Os resultados das simulações apresentadas em [8] mostram que é possível a utilização de materiais intrinsecamente quirais e arranjos em estruturas quirais, de modo que a quiralidade é manifestada em duas escalas.

2.3 Materiais Bi-Isotrópicos

Materiais bi-isotrópicos são aqueles que apresentam além da permissividade elétrica ϵ e a permeabilidade magnética μ o parâmetro quiralidade κ e o parâmetro de Tellegen χ_t . Com o objetivo de se entender a interação das ondas eletromagnéticas nesses materiais, as relações constitutivas mostradas na equação 2.1 são inseridas nas equações

de Maxwell mostradas na equação 2.2, obtendo-se assim as equações de Maxwell para o meios bi-isotropicos mostradas na equação 2.3.

Neste trabalho E é o campo elétrico, D é o campo de deslocamento elétrico, B é o campo de indução magnético, H é a intensidade de campo magnético, M é a magnetização e J a densidade de corrente.

$$\nabla x E = -j\omega B - M \quad (2.2a)$$

$$\nabla x H = +j\omega D + J \quad (2.2b)$$

$$\nabla x E = -j\omega\mu H - j\omega\varsigma E - M \quad (2.3a)$$

$$\nabla x H = +j\omega\epsilon E + j\omega\xi H + J \quad (2.3b)$$

O parâmetros ξ e ς são definidos nas equações 2.4a e 2.4b. Assim como para a permissividade e permeabilidade, os parâmetros de quiralidade e de Tellegen são reais para os casos de meios sem perdas, ou complexos para meios com perdas.

$$\xi = (\chi_t - j\kappa)\sqrt{\epsilon_0\mu_0} \quad (2.4a)$$

$$\varsigma = (\chi_t + j\kappa)\sqrt{\epsilon_0\mu_0} \quad (2.4b)$$

De modo a facilitar os cálculos em meios bi-isotrópicos, define-se dois novos campos, chamados de campos de onda E_+ , H_+ , E_- , H_- relacionados pela equação 2.5 (a) e (b). Os campos $+$ e $-$ referem-se as polarizações direta e esquerda respectivamente.

$$E = E_+ + E_- \quad (2.5a)$$

$$H = H_+ + H_- \quad (2.5b)$$

A decomposição do campo eletromagnético em dois campos de onda permite que o meio material seja avaliado para as polarizações de forma distinta, pois os campos estão desacoplados. Desse modo, obtêm-se um meio equivalente ao isotrópico. As relações constitutivas equivalentes a um meio isotrópico de um meio bi-isotrópico é mostrado na equação 2.6 (a-d).

$$D_+ = \epsilon E_+ + \xi H_+ = \epsilon_+ E_+ \quad (2.6a)$$

$$D_- = \epsilon E_- + \xi H_- = \epsilon_- E_- \quad (2.6b)$$

$$B_+ = \varsigma E_+ + \mu H_+ = \mu_+ H_+ \quad (2.6c)$$

$$B_- = \varsigma E_- + \mu H_- = \mu_- H_- \quad (2.6d)$$

Os vetores do campo de onda devem satisfazer as relações mostradas em 2.7.

$$E_+ = -j\omega\eta_+H_+ \quad (2.7a)$$

$$E_- = +j\omega\eta_-H_- \quad (2.7b)$$

$$(2.7c)$$

Como não há acoplamento entre as polarizações do campo de onda em um meio bi-isotrópico homogêneo, as equações de Maxwell dividem-se em dois conjuntos distintos. Portanto, o campo de onda deve satisfazer independentemente às equações de Maxwell, como mostra a equação 2.8.

$$\nabla_x E_+ = +j\omega\mu_+H_+ \quad (2.8a)$$

$$\nabla_x E_- = +j\omega\mu_-H_- \quad (2.8b)$$

$$\nabla_x H_+ = -j\omega\epsilon_+E_+ \quad (2.8c)$$

$$\nabla_x H_- = -j\omega\epsilon_-E_- \quad (2.8d)$$

A partir da substituição da equação 2.7 na equação 2.8 obtêm-se uma equação que relaciona os parâmetros do meio bi-isotrópico ao meio isotrópico equivalente, como mostrado na equação 2.9.

$$(\mu_{\pm} - \mu)^2 + 2\eta\zeta\chi_r(\mu_{\pm} - \mu) + \zeta^2\eta^2 = 0 \quad (2.9)$$

A partir da equação 2.9 podemos definir os parâmetros do meio equivalente, como mostrado na equação 2.10.

$$\mu_+ = \mu(\cos(v) + \kappa_r)e^{-jv} \quad (2.10a)$$

$$\mu_- = \mu(\cos(v) - \kappa_r)e^{+jv} \quad (2.10b)$$

$$\epsilon_+ = \epsilon(\cos(v) + \kappa_r)e^{+jv} \quad (2.10c)$$

$$\epsilon_- = \epsilon(\cos(v) - \kappa_r)e^{-jv} \quad (2.10d)$$

As equações mostradas em 2.10 podem ser usadas para se descrever dois meios materiais isotrópicos a partir de um material bi-isotrópico, de modo que a interação do campo eletromagnético com o meio bi-isotrópico é dada pela soma da interação do campo eletromagnético com os meios isotrópicos equivalentes. Ressalta-se ainda que o campo eletromagnético também deve ser decomposto em dois campos como mostra a equação 2.11.

$$E_+ = \frac{1}{2\cos(v)}(e^{-jv}E - j\eta H) \quad (2.11a)$$

$$E_- = \frac{1}{2\cos(v)}(e^{+jv}E + j\eta H) \quad (2.11b)$$

$$H_+ = \frac{1}{2\cos(v)}(e^{+jv}H + \frac{j}{\eta}E) \quad (2.11c)$$

$$H_- = \frac{1}{2\cos(v)}(e^{-jv}H - \frac{j}{\eta}E) \quad (2.11d)$$

De maneira similar as cargas também devem ser decompostas em duas partes como mostra a equação 2.12.

$$J_+ = \frac{1}{2 \cos(\nu)} (e^{+j\nu} J - \frac{j}{\eta} M) \quad (2.12a)$$

$$J_- = \frac{1}{2 \cos(\nu)} (e^{-j\nu} J + \frac{j}{\eta} M) \quad (2.12b)$$

$$M_+ = \frac{1}{2 \cos(\nu)} (e^{-j\nu} M + j\eta J) \quad (2.12c)$$

$$M_- = \frac{1}{2 \cos(\nu)} (e^{+j\nu} M - j\eta J) \quad (2.12d)$$

A partir do emprego das equações 2.10, 2.11 e 2.12, qualquer material quiral com parâmetro de quiralidade κ , permissividade e permeabilidade ϵ e μ respectivamente, pode ser descrito por dois materiais isotrópicos equivalentes, podendo-se inclusive fazer uso de simuladores FDTD convencionais.

2.4 Homogeneização

Um material constituído de uma mistura de dois ou mais meios pode ser considerado homogêneo desde que o comprimento de onda de trabalho seja maior que o tamanho das não homogeneidades da mistura. O processo de homogeneização, ou seja, a obtenção dos parâmetros constitutivos de um meio formado por uma mistura é de suma importância para interpretação de medidas experimentais, bem como para confecção de novos materiais. Os principais exemplos de metamateriais disponíveis atualmente fazem uso de algum tipo de formalismo de homogeneização para explicação do seu comportamento eletromagnético [19]. Portanto, o estudo dos formalismos de homogeneização aplicados em estruturas formadas por polímeros quirais é fundamental para a utilização destes como blocos para a construção de metamateriais.

Diversos formalismos de homogeneização foram propostos desde os princípios do eletromagnetismo. Entretanto, somente atualmente alguns desses métodos foram com sucesso aplicados a materiais bi-anisotrópicos [23]. Dos diversos métodos disponíveis, os mais utilizados são o formalismo de Maxwell Garnett e o formalismo de Bruggeman, ambos inicialmente desenvolvidos para materiais isotrópicos contendo materiais dielétricos e magnéticos [19]. Vale ressaltar que esses dois métodos foram estendidos para os casos mais genéricos de materiais anisotrópicos e bi-anisotrópicos [24]-[25].

Além desses dois métodos, outro formalismo muito utilizado é o SPFT (*strong-property-fluctuation theory*). O formalismo SPFT leva em consideração não somente a relação de volume entre os constituintes do meio, como os formalismos de Ganett e Bruggeman, mas também a estatística da distribuição espacial dos constituintes [23]. Ressalta-se que, assim como os métodos anteriores, o método SPFT foi recentemente estendido para aplicação em materiais bi-anisotrópicos [26].

Para os casos em que as dimensões das estruturas que compõem o material se aproximam do comprimento de onda de trabalho, recentemente foi desenvolvido um formalismo de homogeneização capaz de estimar os parâmetros do meio a partir da função dielétrica de cada constituinte [27].

Esses métodos de homogeneização podem ser empregados para auxiliar o processo de desenvolvimento de metamateriais, inclusive utilizando polímeros quirais, bem como para interpretação dos resultados de simulações e de ensaios. Ou seja, a avaliação das propriedades eletromagnéticas realizadas aos polímeros utilizados nesse trabalho permite a descrição das propriedades efetivas dos materiais.

Desse modo, a partir do entendimento dos métodos de homogeneização das propriedades eletromagnéticas, podem ser feitas inferências sobre sua origem molecular, de modo que com esse conhecimento os efeitos macroscópicos possam ser amplificados ou atenuados.

2.4.1 Polarizabilidade

A resposta eletromagnética macroscópica de um material é determinada pelos seus parâmetros materiais da relação constitutiva $(\epsilon, \mu, \kappa, \chi_t)$. Os parâmetros da relação constitutiva dependem da resposta média das polarizações elétricas e magnéticas do material na presença de um campo eletromagnético. A média da resposta, por sua vez, depende da densidade dos momentos de dipolo resultantes, que dependem das respostas das inclusões que compõem a mistura. Portanto, as polarizações elétricas e magnéticas das inclusões são fundamentais para se realizar a descrição macroscópica de um material, e essas polarizações são dependentes do volume e da forma das inclusões.

O cálculo da polarizabilidade de um material bi-isotrópico, por exemplo uma esfera, pode ser feito pela solução do problema de uma esfera no vácuo na presença de um campo eletromagnético, no regime quasi-estático. Nesse caso, o campo elétrico no interior da esfera E_i é dado pela equação 2.13.

$$E_i = \frac{3\epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} E \quad (2.13)$$

A densidade de polarização elétrica no interior da esfera é dada pela equação 2.14.

$$P_e = (\epsilon - \epsilon_0) E_i \quad (2.14)$$

Assim, o campo interno pode ser obtido pela relação mostrada na equação 2.15.

$$E_i = E - \frac{P_e}{3\epsilon_0} \quad (2.15)$$

O momento de dipolo elétrico p_e da esfera é dado pela integral de volume da densidade do momento de dipolo no interior da esfera $p_e = VP_e$ com volume V . A polarização elétrica do material mostrada na clássica equação 2.16 é dada pela relação entre o campo externo e o momento de dipolo interno da esfera.

$$\alpha = 3\epsilon_0 V \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \quad (2.16)$$

Supondo agora o caso de um uma esfera bi-isotrópica, o campo elétrico e magnético incidente E e H darão origem as polarizações elétrica e magnética P_e e P_m . Supondo que a esfera bi-isotrópica esteja no vácuo, o campo interno da esfera é dado pela equação 2.17.

$$\begin{pmatrix} E_i \\ H_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E \\ H \end{pmatrix} - \frac{1}{3} \begin{pmatrix} P_e/\epsilon_0 \\ P_m/\mu_0 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

De forma similar ao caso da esfera dielétrica, a relação do campo interno com a polarização é dada a partir dos parâmetros da relação constitutiva, como mostrado na equação 2.18.

$$\begin{pmatrix} P_e \\ P_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon - \epsilon_0 & (\chi_t - j\kappa)\sqrt{\mu_0\epsilon_0} \\ (\chi_t + j\kappa)\sqrt{\mu_0\epsilon_0} & \mu - \mu_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i \\ H_i \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Usando as equações 2.18 e 2.17 pode-se determinar o campo interno e determinar os momentos de dipolo mostrados em 2.19.

$$\begin{pmatrix} p_e \\ p_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{ee} & \alpha_{em} \\ \alpha_{me} & \alpha_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E \\ H \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

A co-polarização e a polarização cruzada são mostradas na equação 2.20. Vale ressaltar que essas equações se reduzem para a equação da esfera dielétrica caso os parâmetros de quiralidade e de Tellegen sejam nulos.

$$\alpha_{ee} = 3\epsilon_0 V \frac{(\epsilon - \epsilon_0)(\mu + 2\mu_0) - (\chi_t^2 + \kappa^2)\mu_0\epsilon_0}{(\mu + 2\mu_0)(\epsilon + 2\epsilon_0) - (\chi_t^2 + \kappa^2)\mu_0\epsilon_0} \quad (2.20a)$$

$$\alpha_{em} = 3\mu_0\epsilon_0 V \frac{3(\chi_t - j\kappa)\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}{(\mu + 2\mu_0)(\epsilon + 2\epsilon_0) - (\chi_t^2 + \kappa^2)\mu_0\epsilon_0} \quad (2.20b)$$

$$\alpha_{me} = 3\mu_0\epsilon_0 V \frac{3(\chi_t + j\kappa)\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}{(\mu + 2\mu_0)(\epsilon + 2\epsilon_0) - (\chi_t^2 + \kappa^2)\mu_0\epsilon_0} \quad (2.20c)$$

$$\alpha_{mm} = 3\mu_0 V \frac{(\mu - \mu_0)(\epsilon + 2\epsilon_0) - (\chi_t^2 + \kappa^2)\mu_0\epsilon_0}{(\mu + 2\mu_0)(\epsilon + 2\epsilon_0) - (\chi_t^2 + \kappa^2)\mu_0\epsilon_0} \quad (2.20d)$$

Equações similares as mostradas em 2.20 podem ser obtidas para outras formas, como por exemplo elipsoides, ou para outras geometrias mais elaboradas, como cascas etc. Pode-se ainda supor que essas inclusões não estejam no vácuo mas com outro material bi-isotrópico no fundo.

Para o estudo de materiais poliméricos, que não apresentam geometrias específicas, pode-se determinar diretamente os vetores de polarização através de cálculos utilizando técnicas de DFT e TD-DFT.

2.4.2 Parâmetros Efetivos

Supondo-se diversas esferas com permissividade ϵ ocupando um volume f no vácuo. A permissividade efetiva estará relacionada à resposta média dos constituintes. A partir da resposta média pode-se desprezar o fato de o material ser composto por diversas não-homogeneidades microscópicas. O parâmetro efetivo para o caso de esféricas dielétricas é dado pela equação da Maxwell-Garnett mostrada em 2.21.

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_0 + 3f\epsilon_0 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0 - f(\epsilon - \epsilon_0)} \quad (2.21)$$

Caso se conheça a polarizabilidade do constituinte pode-se utilizar a equação de Lorenz-Lorentz mostrada na equação 2.22.

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_0 + \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3\epsilon_0}} \quad (2.22)$$

A generalização da obtenção do parâmetro efetivo para um material bi-isotrópico ($\epsilon_{eff}, \mu_{eff}, \chi_{eff}, \kappa_{eff}$), composto por inclusões cuja co-polarizabilidade e a polarizabilidade cruzadas sejam dadas por $\alpha_{ee}, \alpha_{em}, \alpha_{me}$ e α_{mm} é feita pela relação entre a média do fluxos das densidades de campo em relação ao campo incidente. A equação de Lorenz-Lorentz do meio bi-isotrópico é mostrada em 2.23.

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_0 + D^{-1} \left(n\alpha_{ee} - \frac{n^2 \Delta_\alpha}{3\mu_0} \right) \quad (2.23a)$$

$$\mu_{eff} = \mu_0 + D^{-1} \left(n\alpha_{mm} - \frac{n^2 \Delta_\alpha}{3\epsilon_0} \right) \quad (2.23b)$$

$$\chi_{eff} = \frac{\Re(n\alpha_{me})}{D\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \quad (2.23c)$$

$$\kappa_{eff} = \frac{\Im(n\alpha_{me})}{D\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \quad (2.23d)$$

$$D = 1 - \frac{n\alpha_{ee}}{3\epsilon_0} - \frac{n\alpha_{mm}}{3\mu_0} + \frac{n^2 \Delta_\alpha}{9\mu_0\epsilon_0} \quad (2.23e)$$

$$\Delta_\alpha = \alpha_{ee}\alpha_{mm} - \alpha_{em}\alpha_{me} \quad (2.23f)$$

É importante ressaltar que a equação de Lorenz-Lorentz só depende dos parâmetros de polarizabilidade, de modo que as características geométricas das inclusões bi-isotrópicas já estão embutidas nesse valor. Utilizando a equação 2.23 pode-se determinar o parâmetro efetivo de qualquer material a partir das propriedades de polarização, inclusive a partir das polarizações moleculares determinadas por cálculos de DFT e TD-DFT.

2.4.3 Estruturas Quirais

Na determinação das polarizações dos materiais supõem-se *a priori* que o material seja quiral. Ou seja, as equações de determinação das polarizações $\alpha_{ee}, \alpha_{em}, \alpha_{me}$ e α_{mm} são funções dos parâmetros ϵ, μ, χ_t e κ . Desse modo, as equações de polarização são úteis para se estudar estruturas feitas por materiais sabidamente quirais, ou seja, é uma abordagem fenomenológica do comportamento quiral sem entretanto explicar a sua origem. Em outras palavras, são materiais onde se conhece o valor do parâmetro κ , sem se preocupar com a origem desse valor.

Uma das origens da quiralidade eletromagnética são as estruturas quirais, ou seja, estruturas que não são simétricas se espelhadas. A interação da radiação eletromagnética, que é composta genericamente por duas polarizações, direta e esquerda, com essas estruturas se manifestam por dois fenômenos importantes: o dicroísmo circular e a birrefringência circular.

O dicroísmo circular é a diferença de absorção para as polarizações circulares direita e esquerda, enquanto a birrefringência circular é a diferença do índice de refração (velocidade de propagação) para cada uma das polarizações. Como será visto, a birrefringência circular e o dicroísmo circular estão relacionadas pela relação de Kramers-Kronig. A manifestação desse fenômeno pode ser vista pela rotação da elipse de polarização da luz incidente, quando esta atravessa o material, bem como pela modificação da elipticidade da elipse de polarização. O parâmetro κ , que é um parâmetro complexo, tem sua parte

real relacionada à birrefringência circular enquanto sua parte imaginária relacionada ao dicroísmo circular.

Existem diversas estruturas que já foram construídas e testadas sendo a helicoidal a mais famosa delas. Para os comprimentos de onda na faixa do RF e micro-ondas, essas estruturas são fáceis de serem construídas, entretanto para a faixa do visível a construção de estruturas nanométricas é demasiadamente difícil.

O parâmetro κ além de ser complexo apresenta dispersão na frequência, assim como os demais parâmetros materiais. O modelo que mostra o comportamento dispersivo do parâmetro quiralidade κ é mostrado em [28]. O modelo obtido da dispersão é baseada em cálculo de mecânica quântica da molécula e é similar ao obtido para se determinar a polarização elétrica. O valor complexo do parâmetro κ é mostrado em 2.24.

$$\kappa(\omega) = \frac{\omega R}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma} \quad (2.24a)$$

$$\kappa(\omega) = \kappa'(\omega) - j\kappa''(\omega) \quad (2.24b)$$

Na equação 2.24, R é a força rotacional, ω_0 é uma frequência de ressonância e Γ é o amortecimento relacionado a transição. A equação 2.24 pode ser utilizada para se determinar as diversas polarizações mostradas em 2.20 e a partir delas utilizar a equação 2.23 para se determinar o parâmetro efetivo do material.

Em [29] é deduzido um modelo da dispersão das polarizações para uma hélice, como mostrado na equação 2.25. Onde R é uma resistência, L a indutância equivalente da hélice, C sua capacitância, S a área equivalente do elemento e l seu comprimento.

$$\alpha_{ee} = \frac{Cl^2}{1 - \omega^2 LC + j\omega CR} \quad (2.25a)$$

$$\alpha_{mm} = \frac{\mu^2 \omega^2 CS^2}{1 - \omega^2 LC + j\omega CR} \quad (2.25b)$$

$$\alpha_{em} = -\alpha_{me} = \frac{j\omega CS l}{1 - \omega^2 LC + j\omega CR} \quad (2.25c)$$

O parâmetro efetivo do material, utilizando-se a equação de Lorenz-Lorentz mostrada em 2.23, composto por hélices orientadas aleatoriamente são mostradas na equação 2.26.

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_0 + \frac{n\alpha_{ee}}{3D} \quad (2.26a)$$

$$\mu_{eff} = \mu_0 + \frac{n\alpha_{mm}}{3D} \quad (2.26b)$$

$$\kappa_{eff} = \frac{jn\alpha_{me}}{3D\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \quad (2.26c)$$

$$D = 1 - \frac{n\alpha_{ee}}{9\epsilon_0} - \frac{n\alpha_{mm}}{9\mu_0} \quad (2.26d)$$

A dispersão do parâmetro quiralidade obtida pelo emprego da equação 2.26 é compatível com o modelo de Condon [28] e corroborado por experimentos realizados no regime de micro-ondas. Os parâmetros da hélice C,L,S,l são puramente geométricos

enquanto o parâmetro R está relacionado ao material que constitui a hélice. Para os experimentos em micro-ondas a determinação desses parâmetros é facilmente realizada, como mostrado por [29], entretanto a analogia não pode ser aplicada a materiais poliméricos pelo fato dos materiais poliméricos não poderem ser reduzidos a simples hélices condutoras. Assim, a origem da atividade óptica em materiais poliméricos é melhor explicada pela assimetria dos momentos de dipólo elétrico e magnético da molécula.

2.5 Cálculo Teórico do Parâmetro Quiralidade

Após os trabalhos descritos na referência [18] iniciou-se uma busca por materiais quirais afim de se confeccionar metamateriais. Diversas estruturas quirais como por exemplo SRR (*Split Ring Resonators*), hélices e muitas outras formas quirais, para os mais diversos comprimentos de onda foram propostos [3, 5, 22, 30, 31, 32, 33, 34]. Algumas dessas estrutura foram confeccionadas e apresentam atividade óptica na região do visível [35, 36, 37, 38, 39, 40].

Entretanto, a obtenção de atividade óptica a partir de estruturas nanométricas é um processo que requer técnicas de fabricação avançadas. Assim, polímeros quirais são grandes candidatos para se produzir estruturas quirais, com resposta na faixa do visível. Com o objetivo de se produzir moléculas que apresentem atividade óptica na faixa do visível é importante se entender a origem do fenômeno.

A rotação do plano de polarização da luz foi primeiramente observada por Arago em 1811, utilizando cristais de quartzo. A descoberta de atividade óptica em líquidos foi feita por Biot em 1815. O grande avanço da descoberta de Biot em relação a de Arago está no fato de a atividade óptica em líquidos ocorrer sem uma orientação específica das moléculas, de modo que o efeito foi atribuído às propriedades individuais das moléculas.

Conforme descrito na referência [28], a primeira tentativa de se determinar a origem da atividade óptica molecular por cálculos quânticos foi feita por Rosenfeld em 1928.

A origem da co- e polarizabilidade cruzada é devido aos dipolos elétricos e magnéticos induzidos bem como em relação a suas orientações espaciais relativas, conforme mostra a equação 2.27.

$$\alpha_a = \frac{2}{3h} \sum_b \frac{\nu_{ba} |(a|\mathbf{p}|b)|^2}{\nu_{ba}^2 - \nu^2} \quad (2.27a)$$

$$2\pi\beta_a/c = \frac{2}{3h} \sum_b \frac{\nu \Im[(a|\mathbf{p}|b) \cdot (a|\mathbf{m}|b)]}{\nu_{ba}^2 - \nu^2} \quad (2.27b)$$

O parâmetro molecular β está relacionado com o parâmetro κ pela relação mostrada em 2.28, como mostrado em [28], onde N_1 é o número de moléculas por unidade de volume e n o índice de refração.

$$\kappa = 4\pi N_1 \beta_a \frac{n^2 + 2}{3} \quad (2.28)$$

A equação foi aplicada na referência [41] para a determinação da atividade óptica em cristais e os cálculos foram comparados com dados experimentais com sucesso. No trabalho descrito em [6], o mesmo procedimento foi utilizado para se estimar o parâmetro quiralidade a partir de cálculos utilizando TD-DFT.

Os resultados numéricos e experimentais mostram que a origem da quiralidade está nos momentos de dipolo elétrico e magnéticos induzidos. Mostra ainda que estruturas quirais são responsáveis pelo efeito da polarizabilidade cruzada.

2.6 A relação de Kramers-Kronig

Conforme mencionado, a rotação da elipse de polarização (birrefringência circular), bem como a mudança na elipticidade (dicroísmo circular), relacionadas respectivamente as partes reais e imaginárias do parâmetro κ , estão conectadas pela relação de Kramers-Kronig, como mostra a equação 2.29.

$$\Delta\theta(f_\omega) = \frac{2\omega^2}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\Delta\eta(g_\xi)d\xi}{\xi(\xi^2 - \omega^2)} \quad (2.29a)$$

$$\Delta\eta(g_\omega) = -\frac{2\omega^3}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\Delta\theta(f_\xi)d\xi}{\xi^2(\xi^2 - \omega^2)} \quad (2.29b)$$

Utilizando a relação de Kramers-Kronig é possível relacionar os espectros de dicroísmo circular com os espectros de rotação da polarização da luz, e *vice versa*, como mostrado na ref. [42]

2.7 Emissão de Luz Circular

O parâmetro molecular β_a , que dá origem à atividade óptica do material, especificamente à birrefringência, e por consequência ao dicroísmo circular, é determinado pelos momentos de dipolo elétrico e magnético no estado fundamental (*ground-state*). A emissão de luz circularmente polarizada por sua vez está relacionada aos momentos de dipolo elétrico e magnético no estado excitado (*excited-state*), conforme descrito em [43]. A força de rotação do estado fundamental, que dá origem à anisotropia na transmissão é mostrada em 2.30 enquanto a força de rotação do estado excitado, que dá origem à anisotropia do estado excitado é mostrada em 2.31.

$$R_{0 \rightarrow n} = \text{Im} \langle \psi_0 | \mu | \psi_n \rangle \cdot \langle \psi_0 | m | \psi_n \rangle \quad (2.30)$$

$$R_{0 \leftarrow n} = -\text{Im} \langle \psi'_n | \mu | \psi'_0 \rangle \cdot \langle \psi'_n | m | \psi'_0 \rangle \quad (2.31)$$

2.8 Polarização da Luz

Huygens foi o primeiro a sugerir que a luz não era uma grandeza escalar. Segundo Newton a luz parece ter 'lados'. O comportamento vetorial da luz é chamado de polarização. Uma onda transversal que se propagando na direção z, tem os componentes mostrados na equação 2.32 [44].

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \quad (2.32a)$$

$$E_y(z, t) = E_{0y} \cos(\tau + \delta_y) \quad (2.32b)$$

Sendo $\tau = \omega t - kz$, os sub-índices x e y se referem aos componentes na direção x e y , E_{0x} e E_{0y} são as amplitudes máximas, enquanto δ_x e δ_y são as fases das ondas. Enquanto a onda se propaga, $E_x(z, t)$ e $E_y(z, t)$ resultam em um vetor, e esse vetor descreve uma região no espaço. A equação da curva que o vetor descreve é dado pela equação 2.33.

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - 2 \frac{E_x}{E_{0x}} \frac{E_y}{E_{0y}} \cos \delta = \sin^2 \delta \quad (2.33)$$

Como pode ser verificado, a equação 2.33 é a equação de uma elipse, onde $\delta = \delta_x - \delta_y$. δ_x e δ_y são os defasamentos das ondas. Essa equação descreve a posição do vetor da onda que se propaga, também chamado de elipse de polarização. Conforme os valores de E_{0x} , E_{0y} e δ obtem-se diversas formas especiais de polarização, como será discutido a seguir.

2.8.1 Polarização Linear

Caso E_{0x} ou E_{0y} seja zero, não simultaneamente, a direção de oscilação será o eixo x ou y , de modo que se obtêm uma polarização linear, vertical ou horizontal. Ou seja, caso E_{0x} seja zero, o eixo de oscilação será o eixo y e desse modo a polarização será linear vertical. Alternativamente, caso E_{0y} seja zero, o eixo de oscilação será o eixo x e desse modo a polarização será linear horizontal.

2.8.2 Polarização Linear Inclinada

Caso δ seja 0 ou π , a direção de oscilação será uma linha reta, com inclinação $\pm(E_{0y}/E_{0x})$. Caso $\delta = 0$ a inclinação é negativa enquanto para $\delta = \pi$ a inclinação é positiva. Caso $E_{0y} = E_{0x}$ temos a polarização linear de $+45^\circ$ para a inclinação positiva e -45° para a inclinação negativa.

2.8.3 Polarização Elíptica

Caso δ seja $\pi/2$ ou $3\pi/2$ e as amplitudes E_{0y} e E_{0x} sejam diferentes, tem-se uma polarização elíptica. Ainda, caso as amplitudes E_{0y} e E_{0x} sejam iguais e δ seja $\pi/4$ obtêm-se também uma polarização elíptica.

2.8.4 Polarização Circular

Caso δ seja $\pi/2$ ou $3\pi/2$ e as amplitudes E_{0y} e E_{0x} sejam iguais, tem-se uma polarização circular. A polarização é circular direita se $\delta = \pi/2$ e esquerda se $\delta = 3\pi/2$.

2.8.5 Elipse de Polarização

A elipse de polarização da luz é caracterizada por dois ângulos chamados de ângulo de rotação da elipse de polarização Ψ e ângulo de elipticidade χ , conforme mostrado na figura 2.3.

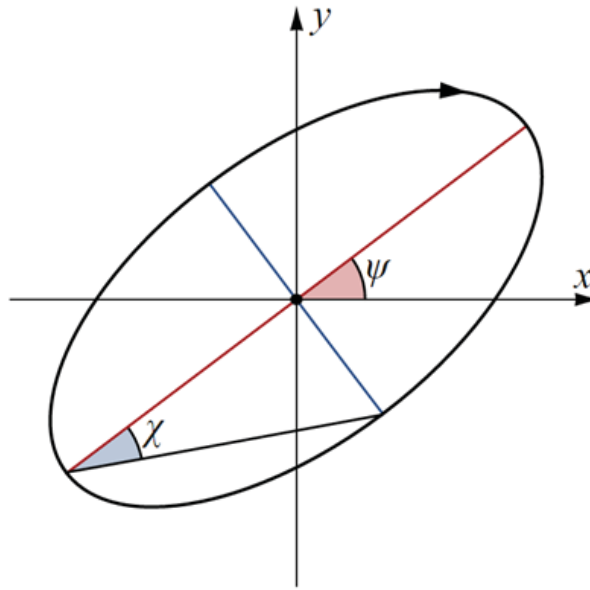


Figura 2.3: Elipse de Polarização

O ângulo de rotação da elipse de polarização é dado pela equação 2.34 enquanto o ângulo de elipticidade é dado pela equação 2.35. Em 2.35, b e a são os eixos maiores e menores da elipse, respectivamente.

$$\tan 2\Psi = \frac{2E_{0x}E_{0y} \cos \delta}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2} \quad 0 \leq \Psi \leq \pi \quad (2.34)$$

$$\tan \chi = \frac{\pm b}{a} \quad -\frac{\pi}{4} \leq \chi \leq \frac{\pi}{4} \quad (2.35)$$

2.9 Parâmetros de Stokes

Sir George Gabriel Stokes em 1852 descobriu que o comportamento da polarização da luz pode ser descrito por termos observáveis. Ele descobriu que qualquer estado de polarização da luz pode ser completamente descrito por quatro quantidades mensuráveis hoje chamadas de parâmetros de polarização de Stokes. O primeiro parâmetro expressa a intensidade total da luz enquanto os demais parâmetros descrevem a polarização da luz propriamente dita. Enquanto a amplitude da luz não pode ser observada, a intensidade é possível de ser medida a partir da média temporal do quadrado da amplitude.

Como mostrado anteriormente, a elipse de polarização da luz é função das amplitudes $E_x(t)$ e $E_y(t)$, e da fase entre elas dado por δ . Como comentado, a amplitude instantânea não pode ser observada mas sim sua média temporal, obtendo-se assim uma intensidade. A elipse de polarização da luz pode ser reescrita em função das intensidades, como mostrado em 2.36.

$$\frac{\langle E_x^2(t) \rangle}{E_{0x}^2} + \frac{\langle E_y^2(t) \rangle}{E_{0y}^2} - 2 \frac{\langle E_x(t)E_y(t) \rangle}{E_{0x}E_{0y}} \cos \delta = \sin^2 \delta \quad (2.36)$$

A partir do cálculo das médias temporais, obtêm-se as equações mostradas em 2.37, que relacionam as médias temporais com as amplitudes das componentes da luz.

$$\langle E_x^2(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0x}^2 \quad (2.37a)$$

$$\langle E_y^2(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0y}^2 \quad (2.37b)$$

$$\langle E_x(t) E_y(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0x} E_{0y} \cos \delta \quad (2.37c)$$

Substituindo 2.37 em 2.36 obtêm-se a equação 2.38.

$$2E_{0x}^2 E_{0y}^2 + 2E_{0x}^2 E_{0y}^2 - (2E_{0x} E_{0y} \cos \delta)^2 = (2E_{0x} E_{0y} \sin \delta)^2 \quad (2.38)$$

A equação 2.38 pode ser reescrita em sua forma quadrática, obtendo-se assim a equação 2.39.

$$(E_{0x}^2 + E_{0y}^2)^2 - (E_{0x}^2 - E_{0y}^2)^2 - (2E_{0x} E_{0y} \cos \delta)^2 = (2E_{0x} E_{0y} \sin \delta)^2 \quad (2.39)$$

A partir da equação 2.39 definem-se os parâmetros de Stokes, como mostrado em 2.40.

$$S_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad (2.40a)$$

$$S_1 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \quad (2.40b)$$

$$S_2 = 2E_{0x} E_{0y} \cos \delta \quad (2.40c)$$

$$S_3 = 2E_{0x} E_{0y} \sin \delta \quad (2.40d)$$

A elipse de polarização da luz, expressa pelos parâmetros de Stokes, é mostrada em 2.41.

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.41)$$

Conforme mencionado, o parâmetro de Stokes S_0 é a intensidade total da luz. O parâmetro S_1 é a quantidade de luz linearmente polarizada, tanto na vertical quanto na horizontal. O parâmetro de Stokes S_2 por sua vez indica a quantidade de luz polarizada linearmente na direção $\pm 45^\circ$. O parâmetro S_3 descreve a quantidade de polarização circular, direita ou esquerda. Vale ressaltar que os parâmetros de Stokes são intensidades e desse modo são quantidades reais.

Para o caso de luz parcialmente polarizada, a relação continua válida para pequenos instantes de tempos, e nesses casos a inequação mostrada em 2.42 é satisfeita.

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.42)$$

A elipse de polarização da luz, ou seja, o ângulo de rotação de elipse bem como o ângulo de elipticidade, podem ser definidos a partir dos parâmetros de Stokes, conforme mostrado em 2.43.

$$\tan 2\Psi = \frac{S_2}{S_1} \quad 0 \leq \Psi \leq \pi \quad (2.43a)$$

$$\sin 2\chi = \frac{S_3}{S_0} \quad -\frac{\pi}{4} \leq \chi \leq \frac{\pi}{4} \quad (2.43b)$$

A partir dos parâmetros de Stokes é possível descrever o grau de polarização da luz P , para qualquer estado de polarização, como mostrado em 2.44. Onde, I_{pol} e I_{tot} é a quantidade de luz polarizada e luz total, respectivamente. Uma luz completamente polarizada tem $P = 1$.

$$P = \frac{I_{pol}}{I_{tot}} = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad 0 \leq P \leq 1 \quad (2.44)$$

Podemos descrever os estados especiais de polarização da luz em termos dos parâmetros de Stokes, como mostrado na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Estados de Polarização da Luz

Parâmetros de Stokes	LHP	LVP	$L + 45^\circ$	$L - 45^\circ$	RCP	LCP
S_0	E_{0x}^2	E_{0y}^2	$2E_0^2$	$2E_0^2$	$2E_0^2$	$2E_0^2$
S_1	E_{0x}^2	$-E_{0y}^2$	0	0	0	0
S_2	0	0	$2E_0^2$	$-2E_0^2$	0	0
S_3	0	0	0	0	$2E_0^2$	$-2E_0^2$
Vetores de Stokes	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$

2.10 Matriz de Muller

Uma das vantagens de se trabalhar com os parâmetros de Stokes é a possibilidade de se empregar as matrizes de Muller para a determinação da interação da luz com elementos que modifiquem as propriedades de polarização do feixe.

Genericamente, a matriz de Muller relacionada um feixe incidente com o feixe de saída dado que um elemento óptico tenha uma matriz de Muller M , como mostrado na equação 2.45.

$$S' = M.S \quad (2.45)$$

Sendo que os elementos de M e S são mostrados em 2.46.

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

Tendo conhecimento da matriz M de um determinado elemento óptico é possível determinar como este altera um vetor de polarização. Ainda, caso se tenha o vetor de entrada e de saída, é possível encontrar a matriz M do elemento. Esse procedimento foi utilizado para se remover o efeito do quartzo nas medidas realizadas, como será comentado adiante.

2.11 Elipsometria

A elipsometria é uma técnica que vem sendo utilizada para caracterização de materiais, tanto avaliando as propriedades de transmissão quanto de emissão de materiais luminescentes. Neste trabalho utilizou-se a elipsometria de emissão e transmissão para se realizar a caracterização de filmes finos de materiais poliméricos.

Na elipsometria de transmissão obtêm-se os parâmetros de Stokes da fonte de luz incidente no material e se compara com os parâmetros de Stokes da luz transmitida, e com isso se determina como o material afetou a luz incidente. Na elipsometria de emissão determina-se os parâmetros de Stokes da luz emitida por fotoluminescência de modo a se determinar a polarização em cada comprimento de onda.

A obtenção dos parâmetros de Stokes é feita pelo método da análise de Fourier das intensidades de campo $I(\theta)$ como função do ângulo entre uma placa de quarto de onda e um polarizador linear. A intensidade da luz após passar pelo quarto de onda e pelo polarizador linear é uma série de Fourier truncada, dado pela equação 2.47 [45].

$$I(\theta) = \frac{1}{2}[A + B\text{sen}(2\theta) + C\text{cos}(4\theta) + D\text{sen}(4\theta)] \quad (2.47)$$

Onde A, B, C e D estão relacionados aos parâmetros de Stokes conforme a equação 2.48.

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2} \quad (2.48a)$$

$$B = -S_3 \quad (2.48b)$$

$$C = \frac{S_1}{2} \quad (2.48c)$$

$$D = \frac{S_2}{2} \quad (2.48d)$$

Após obter a intensidade para diversos ângulos, determinam-se os parâmetros de Stokes. A partir desses parâmetros pode-se determinar o fator de anisotropia r do material, mostrado na equação 2.49 e também o fator de assimetria g mostrado na equação 2.50.

$$r = \frac{-2S_1/S_0}{3 + S_1/S_0} \quad (2.49)$$

$$g = -2 \frac{S_3}{S_0} \quad (2.50)$$

2.12 Determinação Experimental do Parâmetro Quiralidade

O parâmetro quiralidade complexo $\kappa = \kappa_{re} - j\kappa_{im}$, onde κ_{re} é a parte real e κ_{im} é a parte imaginária, pode ser obtido a partir da elipse de polarização, que por sua vez pode ser obtida a partir dos parâmetros de Stokes.

A relação entre o parâmetro de quiralidade e a elipse de polarização da luz transmitida é mostrada em 2.51 conforme descrito pelas referências [19] e [46].

$$\kappa_{re} = \frac{\Psi + n\pi}{k_0 d} \quad (2.51a)$$

$$\kappa_{im} = \frac{1}{2k_0 d} \ln \frac{|e| + 1}{|e| - 1} \quad (2.51b)$$

Na equação 2.51 $e = \tan(\chi)$, d é a espessura do filme, k_0 é o número de onda e n um inteiro.

A partir dessa abordagem, utilizando os parâmetros de Stokes obtidos pela elipsometria de transmissão, é possível determinar diretamente o parâmetro quiralidade, tanto de filmes finos quanto de materiais em soluções, sem a necessidade de se fazer suposições *a priori* a respeito do material.

2.13 Espalhamento Raman - Atividade Óptica

As técnicas de espectroscopia quiro-ópticas são de grande valia para a avaliação de materiais. Os avanços tecnológicos estenderam a medição da atividade óptica para o espectro vibracional utilizando Raman e outras técnicas, além da avaliação através das transições eletrônicas. [47, 48, 49, 50, 51, 52]. É possível empregar as técnicas de elipsometria no estudo da polarização da luz espalhada pelo efeito Raman. [53]

O cálculo dos componentes do tensor da atividade óptica relacionado ao espalhamento Raman podem ser utilizado para se estudar as propriedades quiro-ópticas de uma molécula. Utilizando a notação de Einstein, a expansão em multipolos, quando o momento de dipolo de transição é dado por $\tilde{\mu}_\alpha$, o momento de dipolo magnético é dado por \tilde{m}_α e o momento de quadrupolo elétrico é dado por $\tilde{\Theta}_{\alpha\beta}$, quando excitado por um campo eletromagnéticos cujas componentes são dadas por \tilde{E}_β e \tilde{B}_β é mostrado na equação 2.52.

$$(\tilde{\mu}_\alpha)_{mn} = (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} \tilde{E}_\beta + (\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn} \tilde{B}_\beta + (\tilde{A}_{\alpha\beta\gamma})_{mn} \tilde{E}_{\beta\gamma} + \dots \quad (2.52a)$$

$$(\tilde{m}_\alpha)_{mn} = (\tilde{\varphi}_{\beta\gamma})_{mn} \tilde{E}_\beta + \dots \quad (2.52b)$$

$$(\tilde{\Theta}_{\alpha\beta})_{mn} = (\tilde{\Omega}_{\alpha\beta\gamma})_{mn} \tilde{E}_\gamma + \dots \quad (2.52c)$$

O campo elétrico com frequência ω é calculado nas coordenadas da molécula. A diferença de energia entre o estado inicial e final n e m respectivamente é utilizado para se calcular a transição do efeito Raman. O campo elétrico da luz espalhada a uma distância d , observada a uma distância R é dada pela equação 2.13. [53]

$$\vec{E}_\alpha^d = \frac{\omega^2 \mu_0}{4\pi R} e^{i\omega(\frac{R}{c}-t)\alpha\alpha\beta} \cdot (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} \tilde{E}_\beta^{(0)} \quad (2.53)$$

O componente do tensor polarizabilidade é calculado pela equação 2.13. O dipolo elétrico-dipolo magnético e o dipolo elétrico-quadrípolo elétrico do tensor da atividade óptica é dado por $\tilde{G}_{\alpha\beta}$ e $\tilde{A}_{\alpha\beta\gamma}$ respectivamente.

$$\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} = \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} + \frac{i\omega}{3c} (n_\gamma^i \tilde{A}_{\alpha\beta\gamma} - n_\gamma^d \tilde{\Omega}_{\alpha\beta\gamma}) + \frac{1}{c} (\epsilon_{\alpha\beta\delta} n_\delta^i \tilde{G}_{\alpha\gamma} - \epsilon_{\gamma\delta\alpha} n_\delta^d \tilde{\varphi}_{\beta\gamma}) \quad (2.54)$$

Os parâmetros de Stokes $S_i^{(90^\circ)}$ do ângulo direito (90°) do espalhamento Raman é dado pela equação 2.55, onde $K = (\frac{\omega^2 \mu_0 E^{(0)}}{\sqrt{30.4\pi R}})^2$ [49, 51, 52].

$$S_0^{(90^\circ)} = \frac{1}{2} K (12\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\alpha}_{\alpha\beta}^* + 2\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\alpha}_{\beta\alpha}^* + 2\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha} \tilde{\alpha}_{\beta\beta}^*) \quad (2.55a)$$

$$S_1^{(90^\circ)} = K (-2\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\alpha}_{\alpha\beta}^* + 3\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\alpha}_{\beta\alpha}^* + 3\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha} \tilde{\alpha}_{\beta\beta}^*) \quad (2.55b)$$

$$S_2^{(90^\circ)} = \frac{K}{c} \text{Re} \left(\frac{2}{3} i\omega \epsilon_{\alpha\gamma\delta} \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\Omega}_{\alpha\beta\gamma}^* - 4\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\varphi}_{\alpha\beta}^* + 6\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\varphi}_{\beta\alpha}^* + 6\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha} \tilde{\varphi}_{\beta\beta}^* \right) \quad (2.55c)$$

$$S_3^{(90^\circ)} = \frac{K}{c} \text{Im} \left(-\frac{2}{3} i\omega \epsilon_{\alpha\gamma\delta} \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\Omega}_{\alpha\beta\gamma}^* + 12\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\varphi}_{\alpha\beta}^* + 2\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\varphi}_{\beta\alpha}^* - 2\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha} \tilde{\varphi}_{\beta\beta}^* \right) \quad (2.55d)$$

Portanto, os parâmetros de Stokes da luz espalhada pelo efeito Raman pode fornecer informações sobre a atividade óptica das moléculas. [53]

3 Métodos Experimentais

Neste trabalho foram estudados quatro materiais poliméricos: LaPPS61, LaPPS62, LaPPS63 e LaPPS64. Esses materiais são copolímeros que tiveram variações sistemáticas em sua estrutura química. Os materiais foram inicialmente caracterizados por dicroísmo circular obtendo um dos maiores valores já reportados [54] e [7]. A partir dos dados de dicroísmo circular e utilizando as relações de Kramers-Kronig, determinou-se o parâmetro quiralidade para cada um dos materiais [54].

De modo a comparar os resultados obtidos com os teóricos empregou-se a elipso-metria de transmissão para a determinação direta do parâmetro quiralidade. Adicionalmente avaliou-se as propriedades de polarização da luz emitida por fotoluminescência.

3.1 Materiais Utilizados

Os materiais poliméricos estudados LaPPS61, LaPPS62, LaPPS63 e LaPPS64 foram sintetizados seguindo o método de acoplamento cruzado da policondensação de Suzuki, como detalhado em [7]. As amostras foram preparadas através da deposição das soluções por *spin coating* e foram submetidas a *annealing* entre 25° e 100° por aproximadamente uma hora. A espessura obtida foi de aproximadamente 300 μm . As estruturas dos materiais utilizados são mostradas na Figura 3.1.

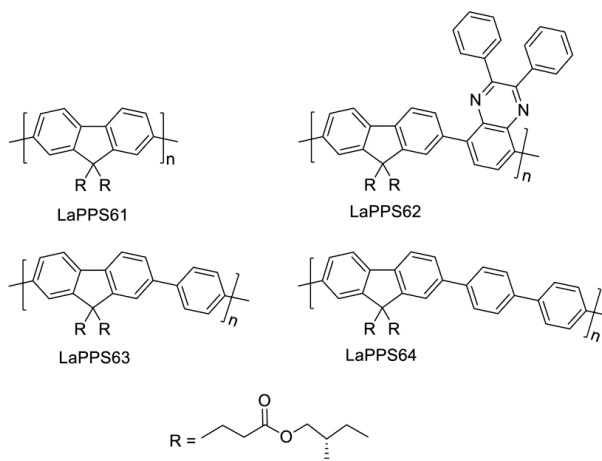


Figura 3.1: Materiais Poliméricos

LaPPS61: poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate)fluorene)]

LaPPS62: (poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate))fluorene-alt-5,8-(2,3-bis(phenyl)quinoxaline)])

LaPPS63: (poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate))fluorene-alt-1,4-phenylene)])

LaPPS64: (poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate))fluorene-alt-4,4'-biphenylene)])

3.2 Elipsometria de Transmissão

A elipsometria de transmissão foi realizada utilizando uma fonte de luz Horiba Jobin Xenon Lamp FL-1039/40, um espectrofotômetro Ocean Optics USB2000, um polarizador acromático, um par de lentes, um quarto de onda produzido pela ThorLabs. O arranjo do ensaio é mostrado na figura 3.2, onde P é o polarizador, L1 e L2 são lentes, S é a amostra e C o quarto de onda.

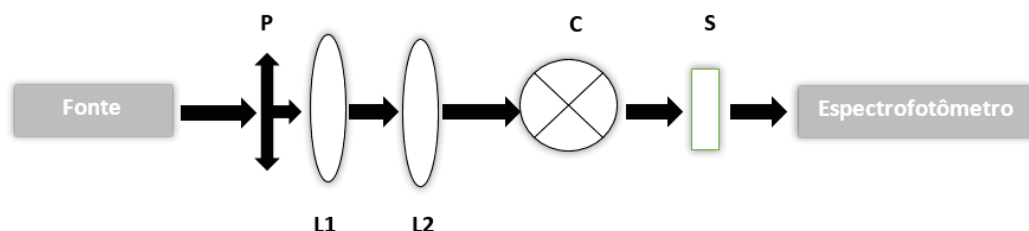


Figura 3.2: Elipsometria de Transmissão

A luz emitida pela fonte de luz Horiba tem comprimento de onda entre 300 nm e 850 nm . A fonte de luz não é polarizada e por isso é submetida a um polarizador linear P, de modo que para todos os comprimentos de onda entre 300 nm e 850 nm tenham a mesma polarização linear. O espectro da fonte é mostrado na Figura 3.3.

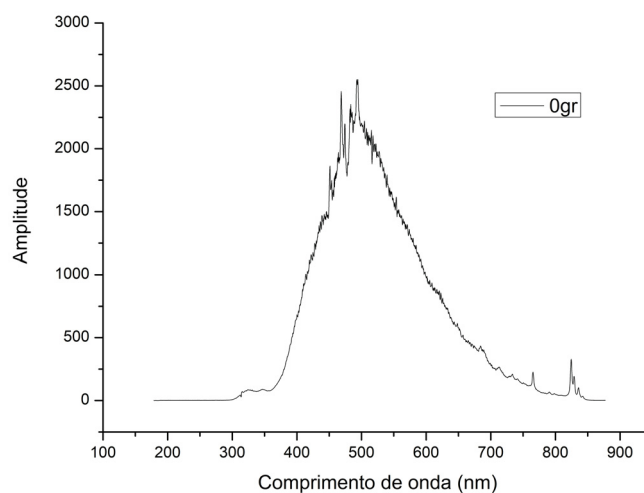


Figura 3.3: Espectro da Fonte de Luz

A luz polarizada é então focalizada na amostra S através do par de lentes $L1$ e $L2$, passando antes pelo quarto de onda C . O quarto de onda é rotacionado em 9 ângulos ($0^\circ, 40^\circ, 80^\circ, 120^\circ, 160^\circ, 200^\circ, 240^\circ, 280^\circ, 320^\circ,$) e para cada um dos ângulos são registrados os espectros transmitidos, como mostra a figura 3.4.

Após a obtenção dos 9 espectros são determinadas as variáveis A, B, C e D e na sequência calcula-se os parâmetros de Stokes, como mostrado pela equação 2.48. Os parâmetros de Stokes da fonte são mostrados na Figura 3.5.

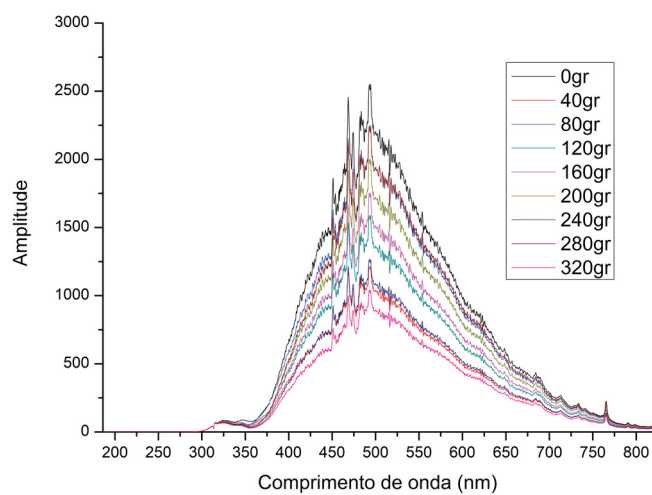


Figura 3.4: Espectros Transmitidos para Diversos Ângulos do Quarto de Onda

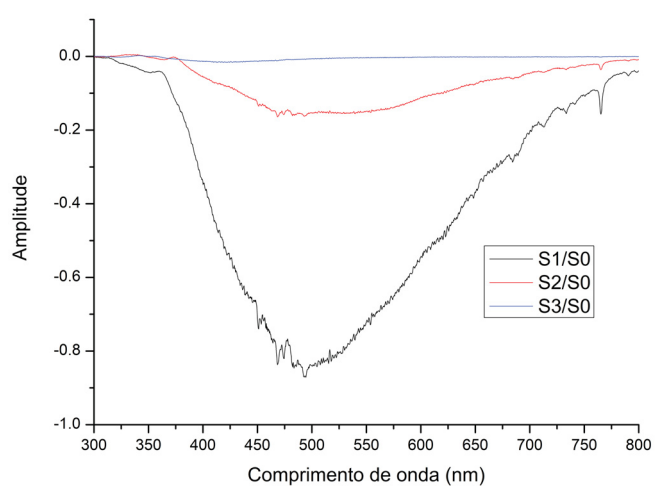


Figura 3.5: Parâmetros de Stokes da fonte de luz

Como pode ser verificado pelo parâmetro de Stokes da Figura 3.5, a luz após passar pelo polarizador tem polarização vertical (LVP), como indicado pelo parâmetro S_1 .

Esse processo foi repetido para todas as amostras. Com esse procedimento pode-se determinar os parâmetros de Stokes da luz transmitida por todas as amostras e compará-los aos parâmetros de Stokes da fonte, de modo que podemos saber como o material rotacionou a elipse de polarização ou alterou sua elipticidade.

Os ensaios foram realizados no laboratório do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da UFU.

3.3 Elipsometria de Emissão

A elipsometria de emissão é um procedimento similar à elipsometria de transmissão. Entretanto, na emissão não se avaliam os parâmetros de Stokes da luz transmitida, mas sim os parâmetros de Stokes da luz emitida por fotoluminescência. A elipsometria de emissão foi realizada utilizando uma fonte de luz Horiba Jobin Xenon Lamp FL-1039/40, um espectrofotômetro Ocean Optics USB2000, um polarizador acromático, dois pares de lentes, um quarto de onda produzido pela ThorLabs. O arranjo do ensaios é mostrado na figura 3.6, onde P é o polarizador, L1, L2, L3 e L4 são lentes, S é a amostra e C o quarto de onda.

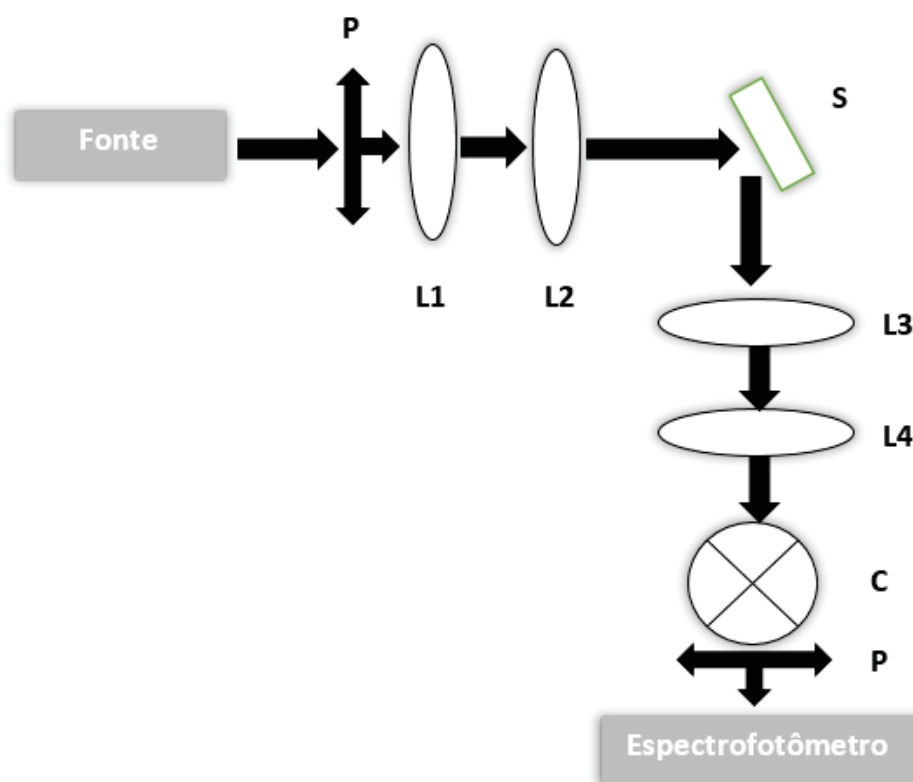


Figura 3.6: Elipsometria de Emissão

A realização da elipsometria de emissão é feita pelo ajuste do comprimento de onda específico da fonte de luz e para tanto utiliza-se uma grade de difração interna ao equipamento. Os materiais utilizados nesse trabalho foram excitados em 390 nm . A luz passa por um polarizador linear e em seguida atinge a amostra. A amostra por sua vez emite um espectro de luz que passa pelas lentes L3 e L4 e na sequência pelo quarto

de onda. De forma similar ao ensaio de transmissão, o polarizador é rotacionado em 9 posições, e para cada uma das posições os espectros são registrados. Ainda, antes de entrar no espectrômetro a luz passa pelo polarizador de referência.

Os espectros registrados são utilizados para se determinar os parâmetros $A, B, C, e D$ e na sequência os parâmetros de Stokes da luz emitida. Esse processo foi repetido para todas as amostras.

Os ensaios foram realizados no laboratório do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da UFU.

3.4 Absorção

Os ensaios de absorção foram realizados utilizando o espectrofotômetro UV-VIS 800XI Femto disponibilizado pelo Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da UFU. O aparelho pode efetuar medidas de absorbância ou transmitância entre 190 nm e 1100 nm . O objetivo do ensaio foi de determinar a absorção de cada filme e comparar os dados existentes a fim de se confirmar a presença dos materiais estudados bem como subsidiar os demais ensaios.

3.5 Elipsometria do Espalhamento Raman

Com o objetivo de se investigar a atividade óptica dos materiais poliméricos foi realizado a elipsometria do espalhamento Raman dos materiais LaPPS63 e LaPPS64. A técnica de espectroscopia da elipsometria Raman é um método inovador que tem a capacidade de estudar as propriedades quiro-ópticas de materiais de modo similar à Atividade Óptica Raman. O objetivo do estudo foi investigar como o carbono quiral induz quiralidade na cadeia principal. A técnica objetiva caracterizar os detalhes estruturais do sistema quiral através da avaliação dos modos vibracionais, em complemento ao estudos das transições eletrônicas realizadas pela dicroísmo circular e pela birrefringência circular.

O esquema do experimento é mostrado na Figura 3.7. Os ensaios foram realizados no Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da UFU.

Na Figura 3.7, foi utilizado uma fonte de luz laser de íon argônio modelo Innova 70C da marca Coherent, centrado em 514 nm , L1-L4 são lentes convergentes com 200 mm de foco e 50 mm de diâmetro, P é um polarizador acromático vertical (no referencial do laboratório), N é um filtro *notch* em 514.5 nm , C é um quarto de onda e o espectrômetro utilizado é da marca Horiba Co, modelo IHR 550 munido de uma câmera CCD Synapse.

A elipsometria do espalhamento Raman é similar a elipsometria de emissão, entretanto ao invés de se avaliar a luz emitida por fotoluminescência, avalia-se a luz espalhada pelo efeito Raman. Portanto, todo o procedimento realizado na elipsometria de emissão é realizado na elipsometria Raman, sendo a única diferença é a presença de um filtro *notch*. Vale ressaltar ainda que o parâmetro S_0 obtido se refere ao espalhamento Raman, enquanto o parâmetro de Stokes S_3 refere-se a Atividade Óptica Raman.

Desse modo, vale salientar mais uma vantagem da técnica de elipsometria que com um único experimento é capaz de obter tanto o espalhamento Raman quanto a Atividade Óptica Raman.

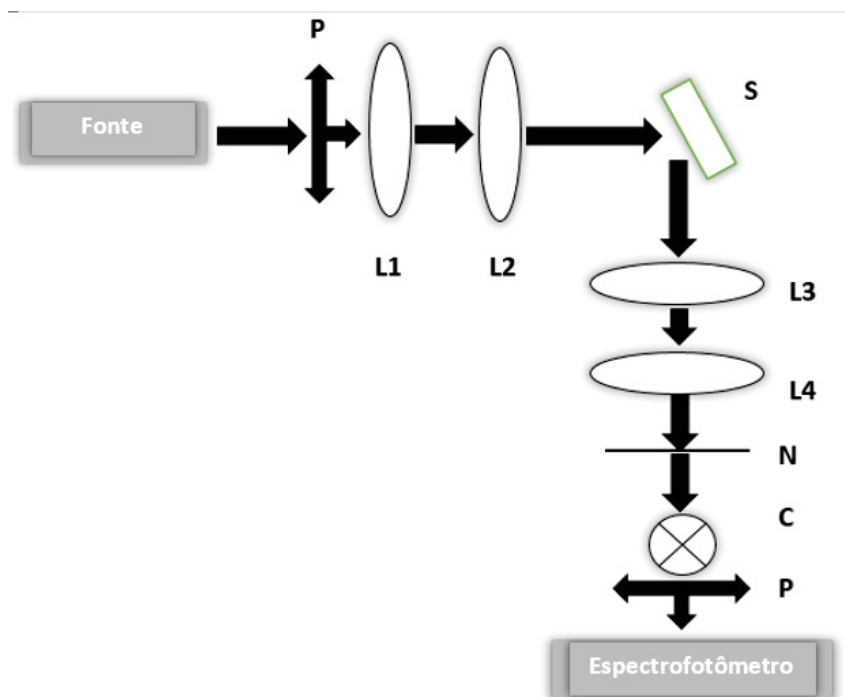


Figura 3.7: Elipsometria da Atividade Óptica Raman

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos de elipsometria de transmissão e emissão, bem como os resultados de determinação do parâmetro κ . Ainda, os materiais estudados são caracterizados quanto sua modificação da elipse de polarização (rotação da elipse e mudança de elipticidade). Adicionalmente são mostrados os resultados da elipsometria de emissão.

Os resultados obtidos são comparados com resultados recentes disponíveis na literatura. Adicionalmente o parâmetro κ é comparado ao obtido através dos cálculos utilizando a relação de Kramers-Kronig a partir do dicroísmo circular.

4.1 Elipsometria de Transmissão

Conforme discutido, é esperado que as propriedades eletromagnéticas quirais dos materiais sejam devido a conformações quirais, e inclusive hélices [42]. Na literatura há trabalhos que tentam correlacionar as propriedades eletromagnéticas com a estrutura química dos materiais poliméricos [54]. Em [54], concluiu-se que o valor de κ está relacionado com valores intrínsecos dos materiais (flexibilidade da cadeia, fator de dissimetria, fator de assimetria, energia de conversão e característica helicoidal), bem como à propriedades extrínsecas como a massa molar.

De fato, ao se avaliar o parâmetro β , verifica-se que estruturas quirais propiciam que o momento de dipolo elétrico-momento de dipolo magnético tenha um valor elevado, e nesse sentido, cadeias mais flexíveis podem facilitar a formação de estruturas assimétricas (e inclusive hélices). Vale ressaltar que o fator de dissimetria por sua vez, nada mais é do que uma medida da atividade óptica do material, então é de se esperar que o parâmetro quiralidade seja diretamente proporcional ao fator, como evidenciado pelo parâmetro de Stokes S_3 .

Os parâmetros de Stokes para cada um dos materiais foram determinados seguindo o procedimento descrito, e ainda o efeito do substrato de quartzo foi removido através do emprego da matriz de Mueller [55]. O espectro dos parâmetros são mostrados nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

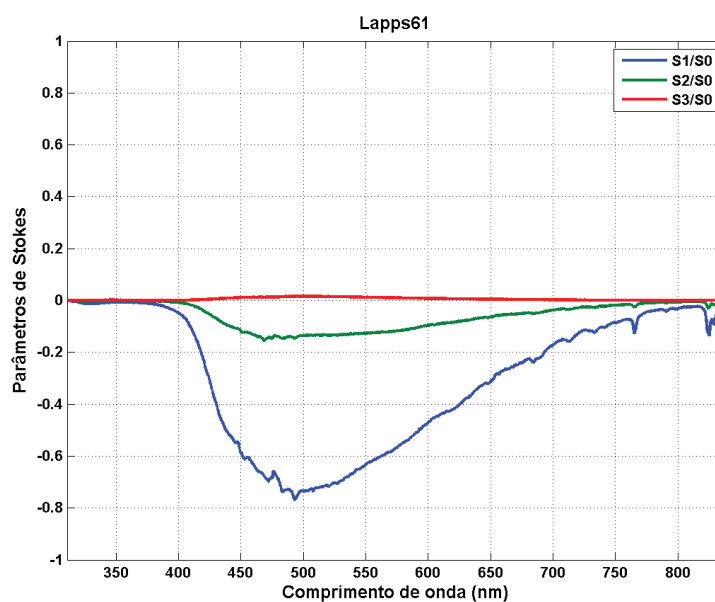


Figura 4.1: Parâmetros de Stokes - Lapps61

Como pode ser verificado pela análise da figura 4.1, a transmissão da luz pelo material LaPPS61 é em sua grande maioria (80%) polarizada na vertical (LVP), enquanto menos de 20% tem polarização $L - 45^\circ$ e aproximadamente 1,8% com polarização circular direita (RCP). Como será visto adiante, o material LaPPS61 apesar de apresentar atividade óptica, tem pouca atividade quando comparado com os demais.

A figura 4.2 mostra a transmissão da luz pelo material Lapps62.

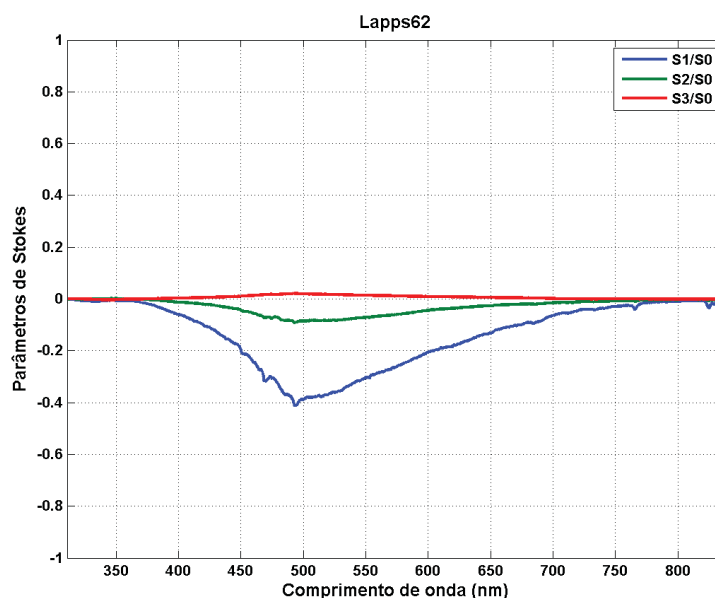


Figura 4.2: Parâmetros de Stokes - Lapps62

Pela análise da figura 4.2, verifica-se que 40% da luz está polarizada na vertical (LVP), enquanto menos de 8% tem polarização $L - 45^\circ$ e aproximadamente 2% com polarização circular direita (RCP). É interessante notar que apesar de 2% da luz transmitida

polarizada ter polarização circular, grande parte da polarização inicial foi perdida, ou seja, o grau de polarização da luz transmitida foi diminuído. Sendo assim, mesmo que o material LaPPS62 tenha 0,2% de polarização circular superior ao LaPPS61, não se pode afirmar que o LaPPS62 tem um desempenho superior ao do LaPPS61 pois o grau de polarização da luz transmitida foi diminuído.

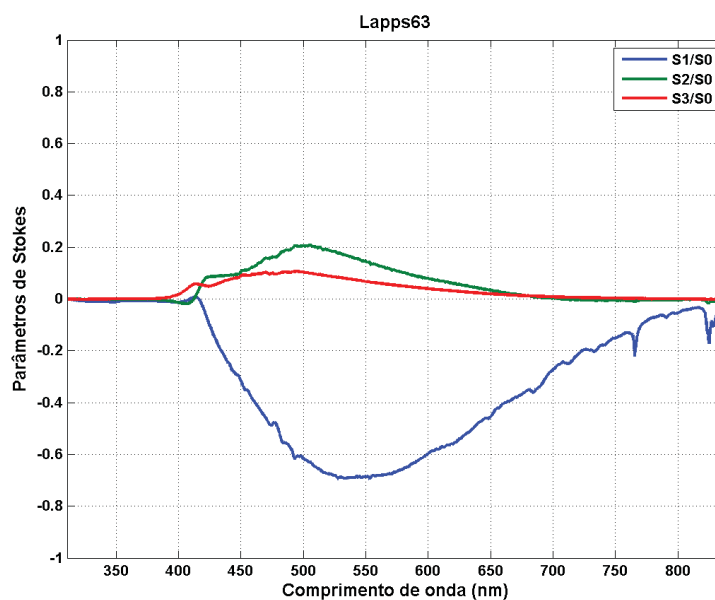


Figura 4.3: Parâmetros de Stokes - Lapps63

O material Lapps63, cujos parâmetros de Stokes estão mostrados na Figura 4.3, apresenta 67% da luz na polarizada na vertical (LVP), 20% tem polarização $L + 45^\circ$ e aproximadamente 10% com polarização circular direita (RCP).

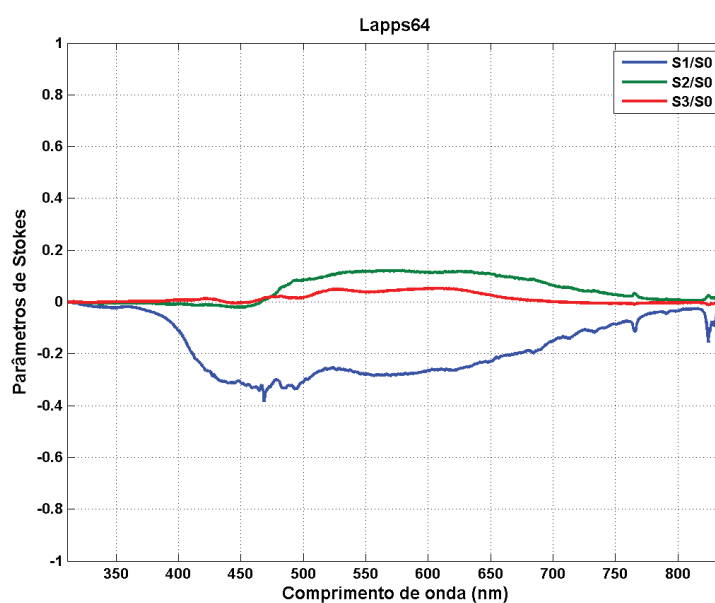


Figura 4.4: Parâmetros de Stokes - Lapps64

Para o material Lapps64, com parâmetros de Stokes mostrados na Figura 4.4, o mesmo apresenta apresenta 32% da luz na polarizada na vertical (LVP), 12% tem polarização $L + 45^\circ$ e aproximadamente 5% com polarização circular direita (RCP).

Os materiais LaPPS63 e LaPPS64 foram os que apresentaram a maior atividade óptica. A avaliação dos parâmetros de Stokes de forma direta não indica as potencialidades de aplicação do material. Entretanto, a partir dos parâmetros de Stokes pode-se determinar a elipse de polarização da luz transmitida e a partir da sua avaliação é possível ter uma maior percepção sobre eventuais aplicações do material, em especial, podemos observar diretamente como o material afeta a polarização da luz transmitida.

Para aplicações em metamateriais, deseja-se que o material apresente elevado parâmetro quiralidade. Vale lembrar que o parâmetro quiralidade é um parâmetro complexo, e desse modo, para aplicações em metamateriais deseja-se elevado valor da parte real do parâmetro quiralidade, parte real esta que é responsável pela rotação da elipse de polarização. Entretanto, conforme mostra a relação de Kramers-Kronig, um material real que tem atividade óptica e rotaciona a elipse de polarização da luz, inevitavelmente também irá absorvê-la. Ou seja, toda birrefringência circular estará atrelada a um dicroísmo circular.

A Figura 4.5 mostra os parâmetros da elipse para o material Lapps61. Verifica-se uma rotação de 12° em torno de 320 nm e a partir de 400 nm não há atividade óptica.

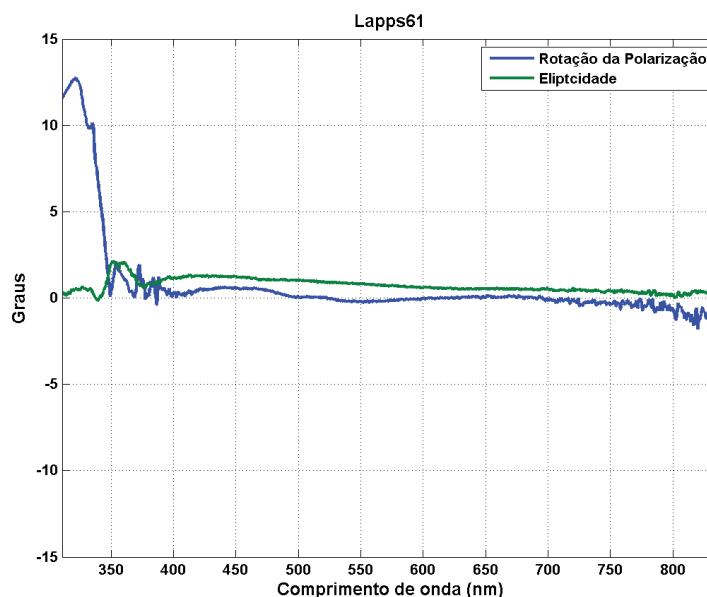


Figura 4.5: Elipse de Polarização - Lapps61

A elipse de polarização do material LaPPS62 (Figura 4.6) tem duas rotações observáveis, sendo uma de 7° em torno de 324 nm e outra de -7° em torno de 347 nm . Novamente, acima de 400 nm não há atividade óptica.

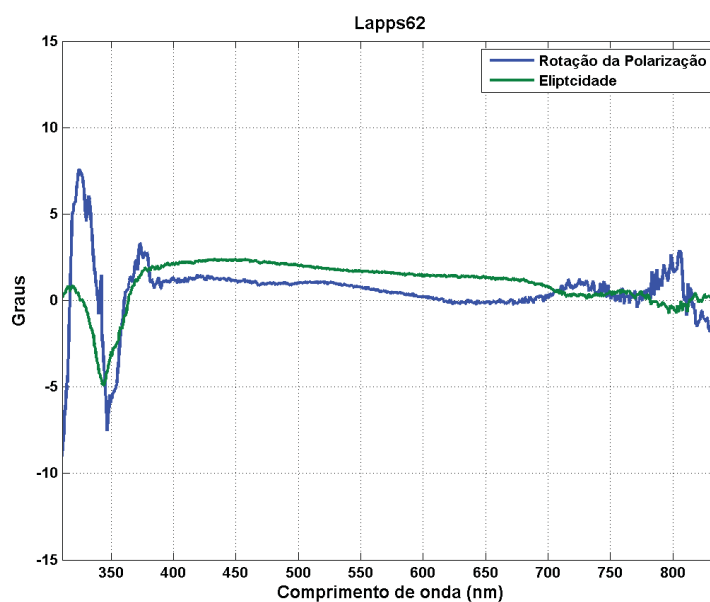


Figura 4.6: Elipse de Polarização - Lapps62

O material Lapps63, cuja elipse de polarização é mostrada na Figura 4.7, apresenta uma rotação de 10° em torno de 330 nm . Entre 370 nm e 412 nm a rotação varia de 0° até 53° , na faixa de 412 nm até 450 nm a rotação observada foi de -60° a -14° , com um grande descontinuidade em torno de 412 nm . Ainda, entre 450 nm a 800 nm a rotação varia linearmente de 14° à 5° . O ângulo de elipticidade em torno de 410 nm foi de 19° . O comportamento linear e banda larga entre 450 nm a 800 nm pode propiciar diversas aplicações em fotônica. Vale ressaltar ainda que a resposta apresentada se refere a um determinado filme fino, de modo que a associação de diversas camadas desse e outros materiais podem ser usadas para se engendrar perfis desejados.

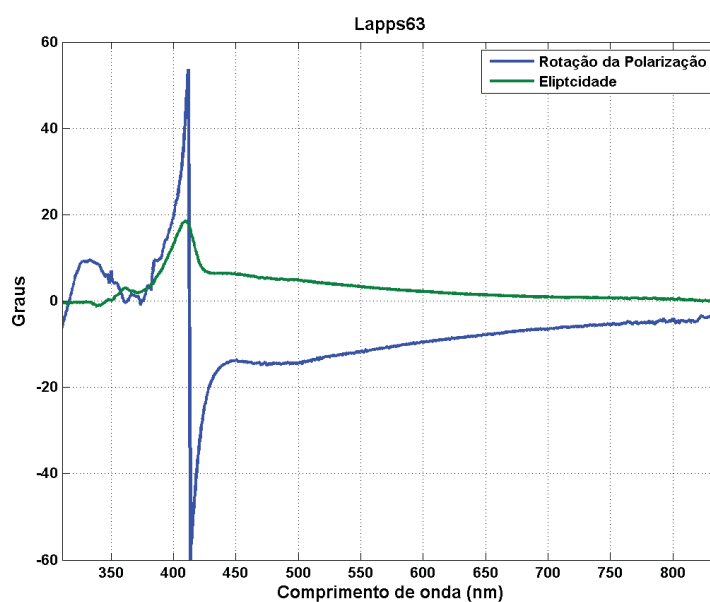


Figura 4.7: Elipse de Polarização - Lapps63

O material Lapps64, mostrado em 4.4 apresenta rotação de 13° em torno de 333 nm e entre 530 nm a 700 nm a rotação foi de 17° . É interessante notar que o material LaPPS64 também apresenta a característica de banda larga e ainda com uma rotação única da elipse de polarização, propiciando assim diversas aplicações práticas.

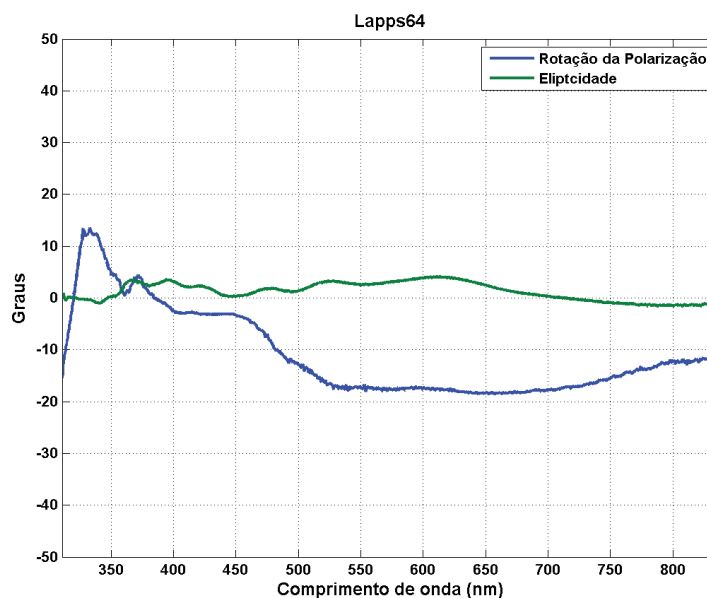


Figura 4.8: Elipse de Polarização - Lapps64

O maior fator de dissimetria apresentado pelos materiais foram 15% para o LaPPS61 em 355 nm , 30% em 343 nm para o LaPPS62, 115% em 410 nm para o LaPPS63, e para o LaPPS64 verifica-se o valor de 28% em 611 nm . Os valores são mostrados nas figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12. Como o fator de dissimetria é diretamente proporcional ao parâmetro de Stokes S_3 , o fator é mais uma maneira de se visualizar a atividade óptica do material. Ainda, o parâmetro S_3 está relacionado a elipticidade da elipse de polarização e portanto o fator de dissimetria está diretamente relacionado a parte imaginária do parâmetro quiralidade.

Ainda, como o fator de dissimetria está relacionado ao parâmetro de Stokes S_3 , no experimento de elipsometria de transmissão, o mesmo está relacionado ao dicroísmo circular pois nos indica a diferença entre a absorção das polarizações circulares direita e esquerda.

Desse modo, pela análise das figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 podemos visualizar o efeito Cotton para todos os materiais poliméricos estudados.

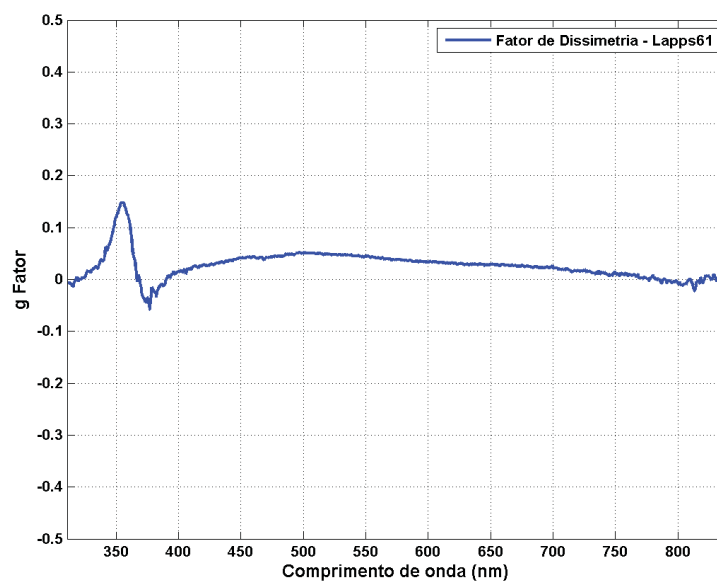


Figura 4.9: Fator de Dissimetria - Lapps61

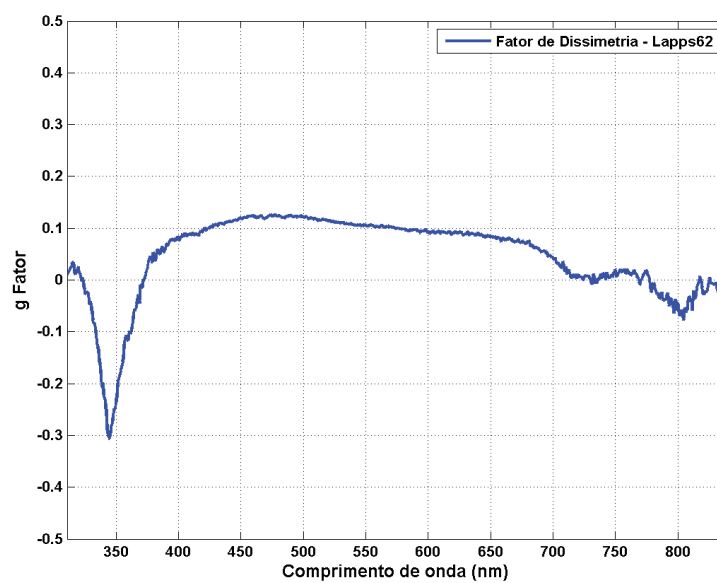


Figura 4.10: Fator de Dissimetria - Lapps62

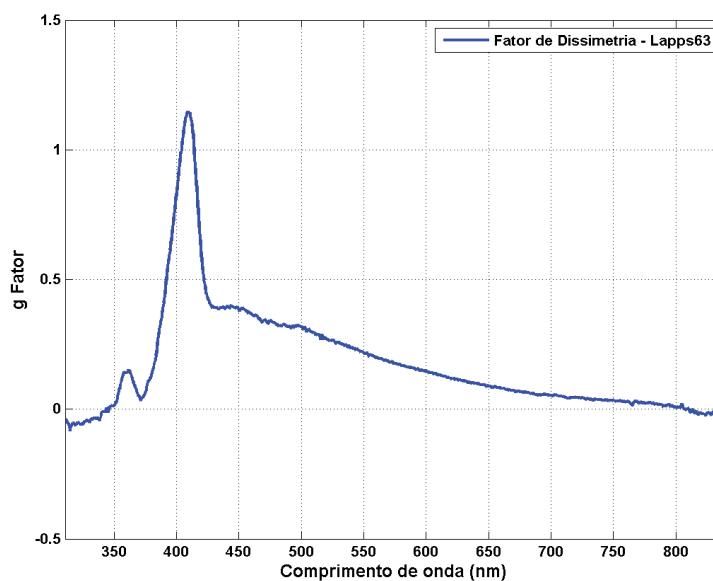


Figura 4.11: Fator de Dissimetria - Lapps63

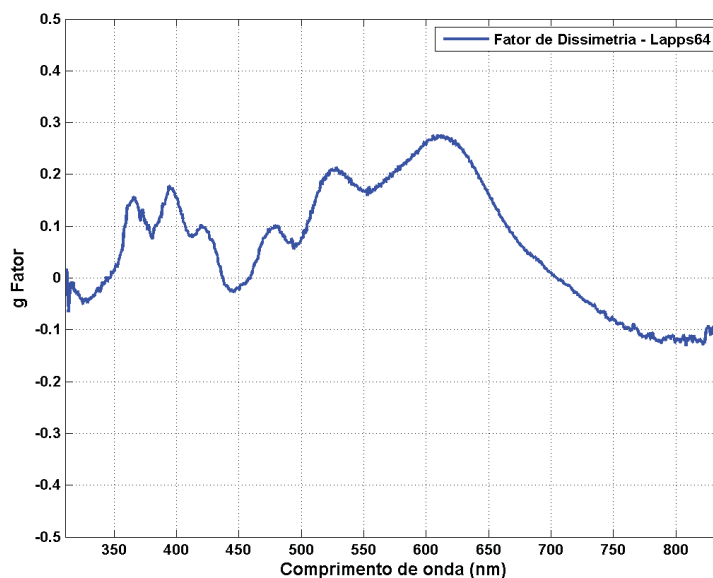


Figura 4.12: Fator de Dissimetria - Lapps64

Adicionalmente, a partir dos parâmetros de Stokes é possível realizar a determinação direta do parâmetro quiralidade. A simples análise do parâmetro quiralidade não é suficiente, a princípio, para se visualizar possíveis aplicações para os materiais, sendo a elipse de polarização um parâmetro que permite uma avaliação mais rápida. Ou seja, a avaliação da elipse de polarização nos permite uma visualização imediata do efeito do material na polarização da luz. Entretanto, o parâmetro quiralidade κ é fundamental para se modelar o material a fim de se realizar simulações eletromagnéticas, por exemplo, utilizando técnicas de FDTD. Ressalta-se que para se avaliar o quão próximo o material em estudo está de um metamaterial é necessário a avaliação conjunta do parâmetro κ com o índice de refração.

Os parâmetros κ dos materiais são mostrados nas figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16.

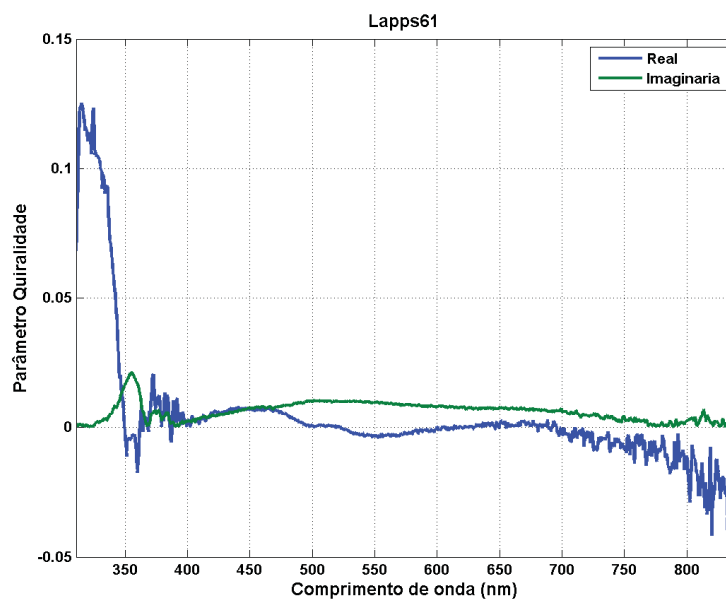


Figura 4.13: Parâmetro de Quiralidade - Lapps61

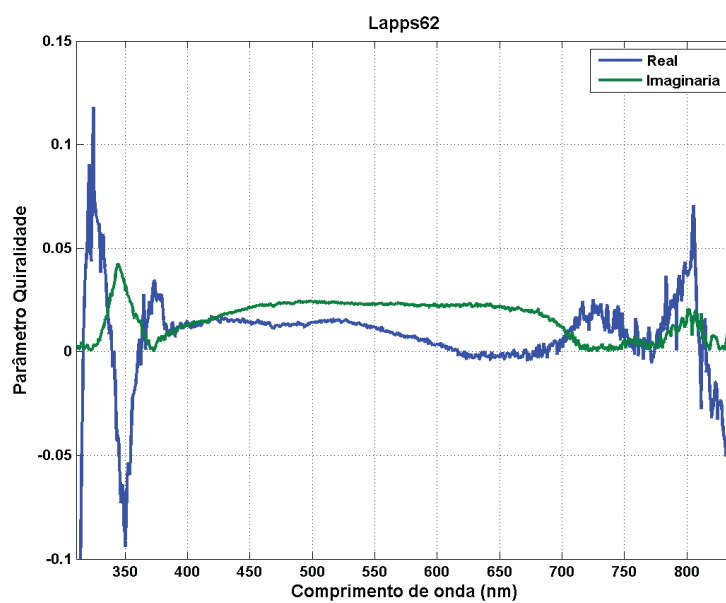


Figura 4.14: Parâmetro de Quiralidade - Lapps62

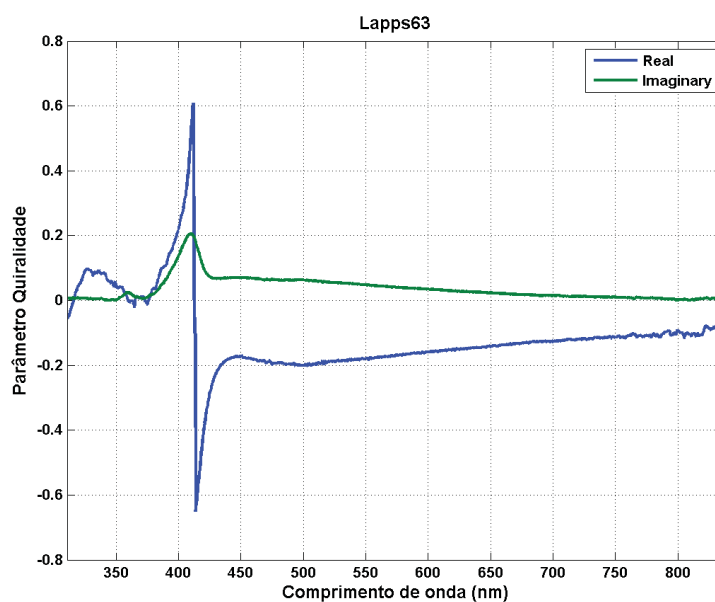


Figura 4.15: Parâmetro de Quiralidade - Lapps63

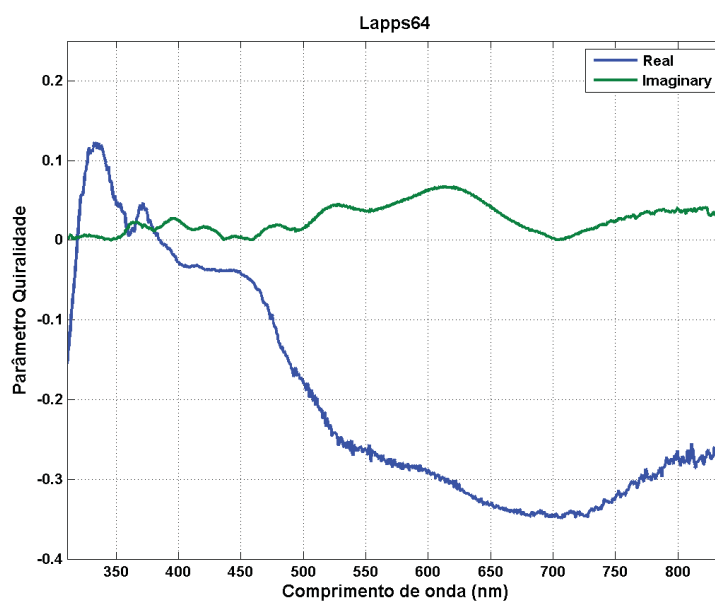


Figura 4.16: Parâmetro de Quiralidade - Lapps64

A tabela 4.1 apresenta os valores medidos para os materiais estudados.

Os valores reportados do parâmetro quiralidade para esses materiais, mostrados em [7] e [54] fizeram uso do espectro de dicroísmo circular. Aplicou-se a relação de Kramers-Kronig ao espectro de CD, e na sequência utilizou-se a relação teórica do ângulo de rotação da elipse para se determinar a parte real do parâmetro quiralidade. Nesse trabalho foram realizadas medições diretas de κ .

É importante ressaltar que com um único experimento de elipsometria de transmissão é possível avaliar simultaneamente tanto o dicroísmo circular, a partir da análise do parâmetro de Stokes S_3 quanto a birrefringência circular, pela avaliação dos parâmetros S_1 e

Tabela 4.1: Propriedades Quirais

	Parâmetro Quiralidade		Elipse de Polarização		Fator de Dissimetria
Material	$\kappa_r/\lambda(nm)$	$\kappa_i/\lambda(nm)$	$\psi/\lambda(nm)$	$\chi/\lambda(nm)$	$g/\lambda(nm)$
LaPPS61	0,12 / 316	0,02 / 352	12 / 322	2,2 / 357	0,15 / 354
LaPPS62	0,27 / 300	0,04 / 344	7,6 / 326	5,1 / 344	0,31 / 345
LaPPS63	0,64 / 413	0,20 / 410	61 / 413	18 / 410	1,14 / 410
LaPPS64	0,34 / 709	0,07 / 616	19 / 667	3,8 / 617	0,27 / 608

S_2 . Ainda, é possível inclusive se determinar a absorção do material a partir da comparação do parâmetro de Stokes S_0 transmitido com o parâmetro S_0 da fonte de excitação. Outra grande vantagem do método é não ser necessário a realização do cálculo utilizando a relação de Kramers-Kronig nem a necessidade de se fazer suposições *a priori* sobre o material.

Comparando-se os valores medidos com o valores estimados teoricamente, foi observada uma diferença de aproximadamente duas ordens de grandeza. Vale ressaltar que, apesar de ambos os trabalhos usarem os mesmos materiais, foram utilizados filmes diferentes. Tentou-se replicar todos os processos, porém pequenas diferenças na preparação dos filmes podem impactar nos resultados. Isso se deve ao fato de o tratamento térmico e a espessura do filme ter grande impacto no parâmetro observado.

Ainda, apesar da diferença nas ordens de grandeza entre o valor medido e o calculado, a ordem dos valores de quiralidade foi a mesma, sendo o maior parâmetro quiralidade obtido para o LaPPS63, na sequência o LaPPS62, LaPPS64 e por fim o LaPPS61. Adicionalmente, um único experimento foi capaz de medir diretamente tanto a parte real quanto a parte imaginária de κ de modo que a medição direta é muito vantajosa.

Vale ressaltar que a aplicação fotônica específica do material requer que o valor da razão entre a parte real e/ou imaginária do parâmetro quiralidade com a absorção, também chamada de figura de mérito, seja adequada. Ou seja, para algumas aplicações é importante que o material rotacione a elipse de polarização e para esse caso a parte real deve ser a maior possível e ao mesmo tempo é necessário que a absorção na região de interesse seja a menor possível (metamaterial). Ainda, para outras aplicações é necessário que a absorção seja para apenas uma das polarizações, e nesse caso a parte imaginária deve ser a maior possível (filtro de polarização circular).

Comparando-se os espectros dos parâmetros de quiralidade obtidos com os modelos helicoidais de Condon e Bohrn-Kuhn [28]-[42], verifica-se que a estrutura dos polímeros estudados são diferentes dos presumidos pelos modelos. Isto deve-se ao fato dos modelos não levarem em conta as propriedades intrínsecas e extrínsecas dos materiais e ainda, a estrutura dos materiais não podem ser reduzidas à hélices condutoras perfeitas.

As técnicas de manufatura nanométrica utilizando litografia em materiais inorgânicos tem evoluído de modo que as propriedades eletromagnéticas da atividade óptica já estão na faixa de GHz [35],[37],[38] e THz [36],[39],[40]. Devido a limitações tecnológicas a resposta na região do visível ainda não é possível. Esses materiais inorgânicos são materiais anisotrópicos [35], conversores de polarização [36] e polarizadores circulares [37] e [38]. Os materiais utilizados nesse trabalho são orgânicos e com excelente propriedades

para formação de filmes, e ainda apresentam resposta na região do visível o que os tornam muito atrativos para aplicações em fotônica e em especial para a síntese de metamateriais.

4.2 Elipsometria de Emissão

A manifestação da atividade óptica pode ocorrer tanto no estado fundamental quanto no estado excitado. Os materiais estudados apresentam fotoluminescência, de modo que é importante investigar as propriedades de polarização da luz emitida. Assim como materiais que alteram a elipse de polarização da luz têm diversas aplicações fotônicas, fontes de luz circularmente polarizadas têm também muitas aplicações. Não só pelo fato de o efeito de metamaterial ocorrer para apenas umas das polarizações, e desse modo fontes de luz circulares são essenciais para a exploração do efeito, mas também, esse tipo de fonte encontra muitas aplicações industriais, como por exemplo na produção de fármacos [56].

Ainda, é importante investigar qual a origem da emissão circular, se devida à absorção de uma das polarizações, e nesse caso a emissão seria somente linear; e devido a uma auto-absorção (*self-absorption*) a resultante teria polarização circular, ou se a polarização realmente seja circular e sua origem estivesse na força de rotação do estado excitado.

Conforme descrito, foram obtidos os parâmetros de Stokes da luz emitida pelos materiais quando estes foram excitados em 390 nm . Os parâmetros de Stokes são mostrados nas Figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20.

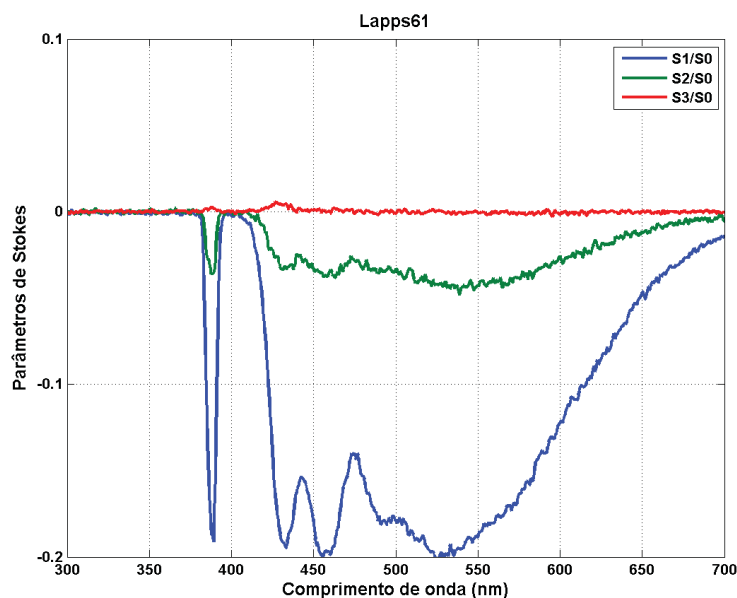


Figura 4.17: Parâmetros de Stokes - Lapps61

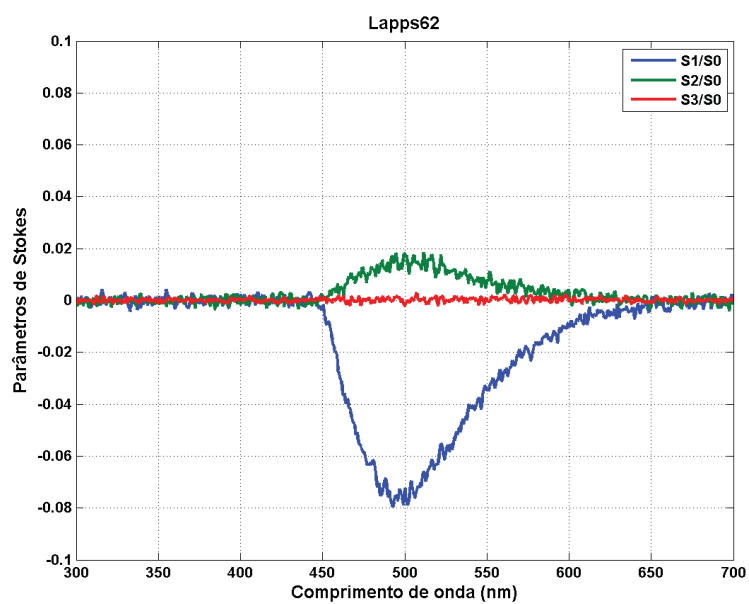


Figura 4.18: Parâmetros de Stokes - Lapps62

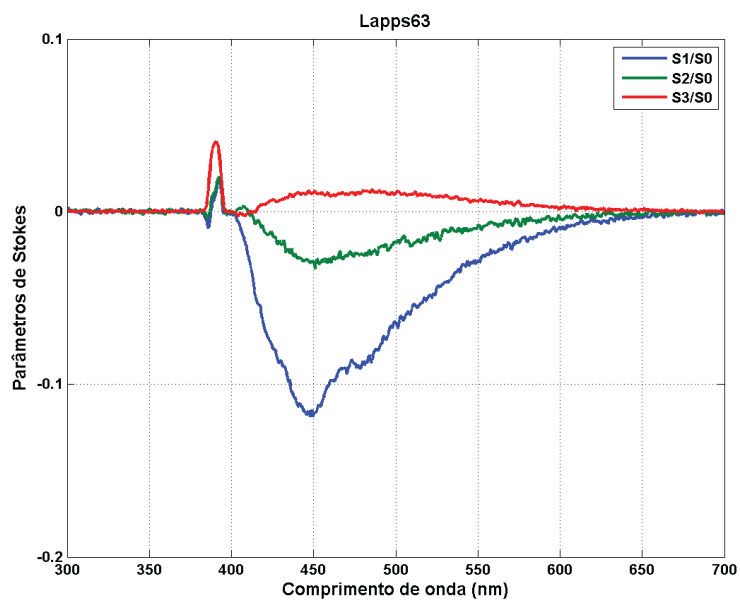


Figura 4.19: Parâmetros de Stokes - Lapps63

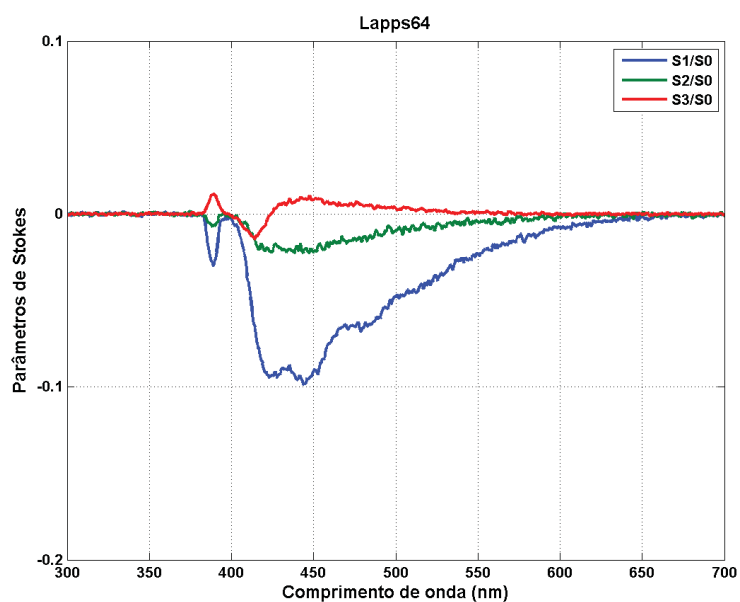


Figura 4.20: Parâmetros de Stokes - Lapps64

Exceto o material LaPPS62, os demais emitem luz circular sendo o LaPPS64 e LaPPS63 os mais emissores (aproximadamente 2,5%).

As elipses de polarização da luz emitida são mostrados nas Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24.

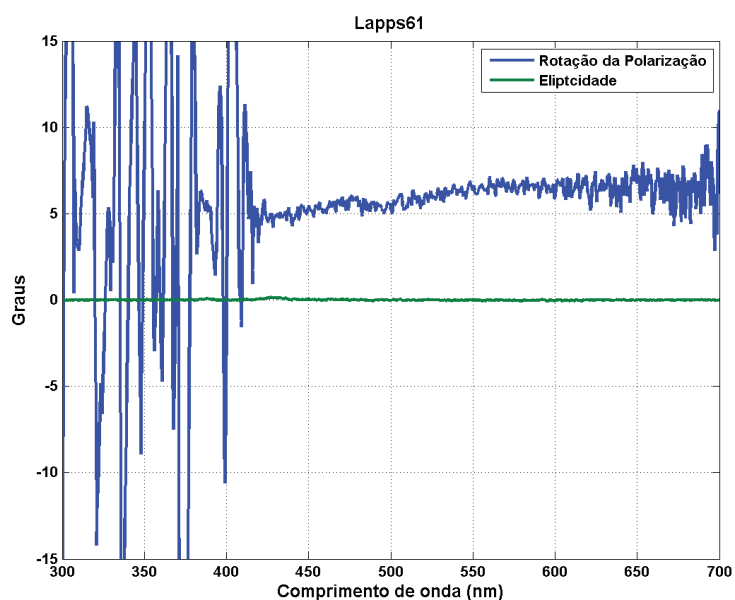


Figura 4.21: Elipse de Polarização - Lapps61

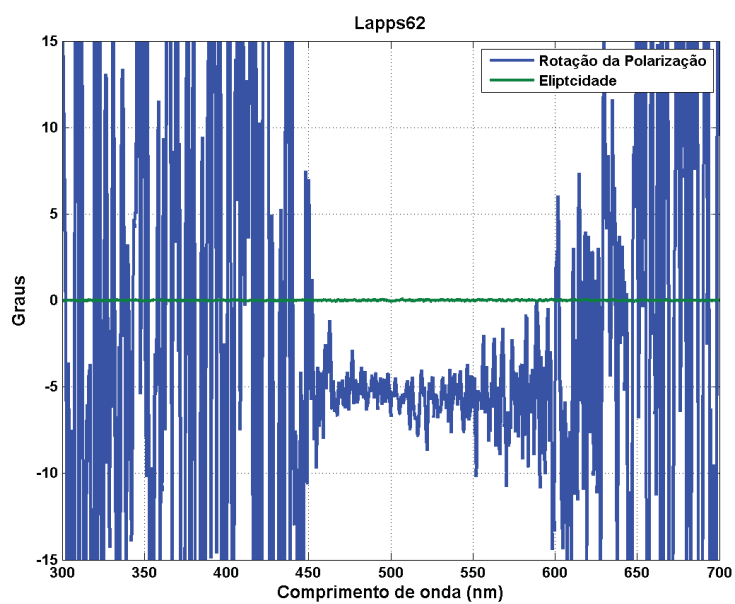


Figura 4.22: Elipse de Polarização - Lapps62

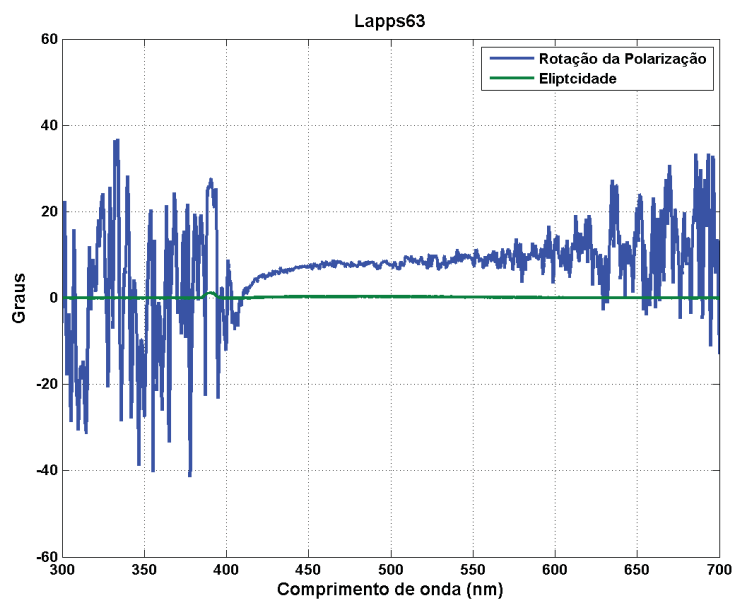


Figura 4.23: Elipse de Polarização - Lapps63

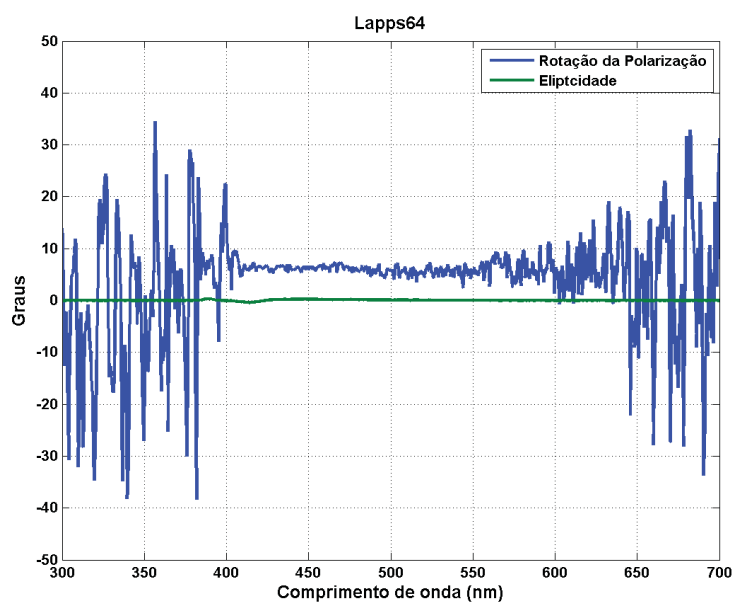


Figura 4.24: Elipse de Polarização - Lapps64

Devido ao baixo percentual de luz circular emitida, em comparação ao total emitido, verifica-se que a elipticidade é reduzida.

O fator de dissimetria da luz emitida é mostrado nas Figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28.

Corroborando com os parâmetros de Stokes, somente o LaPPS62 não apresenta valor significativo de dissimetria. O LaPPS61 apresenta valores próximos de 1%, o LaPPS63 e LaPPS64 próximos de 3%. É interessante notar que enquanto o LaPPS63 apresenta valores somente positivos, o LaPPS64 apresenta valores positivos e negativos.

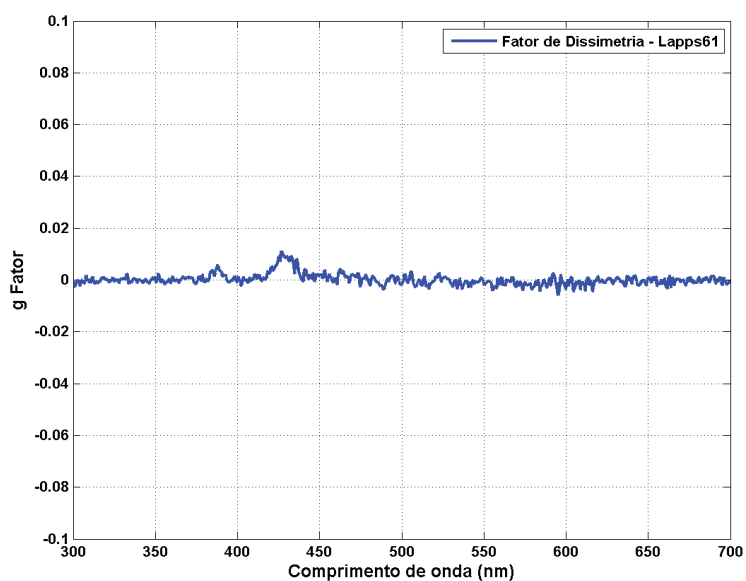


Figura 4.25: Fator de Dissimetria - Lapps61

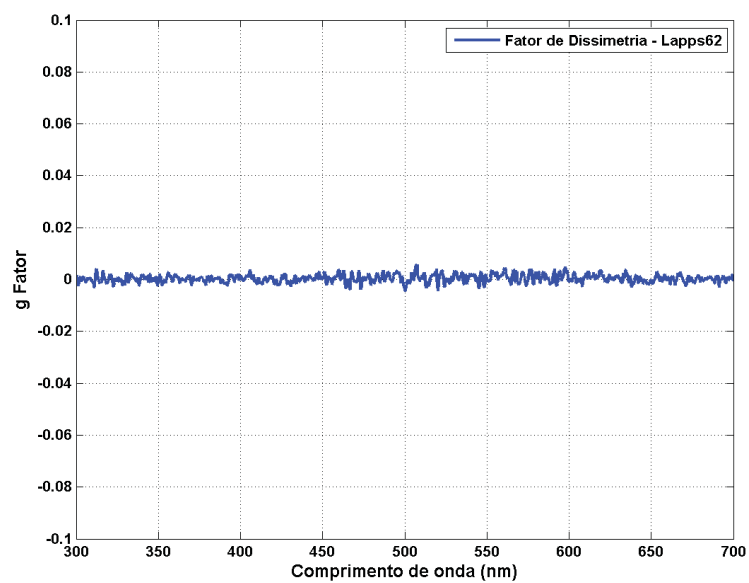


Figura 4.26: Fator de Dissimetria - Lapps62

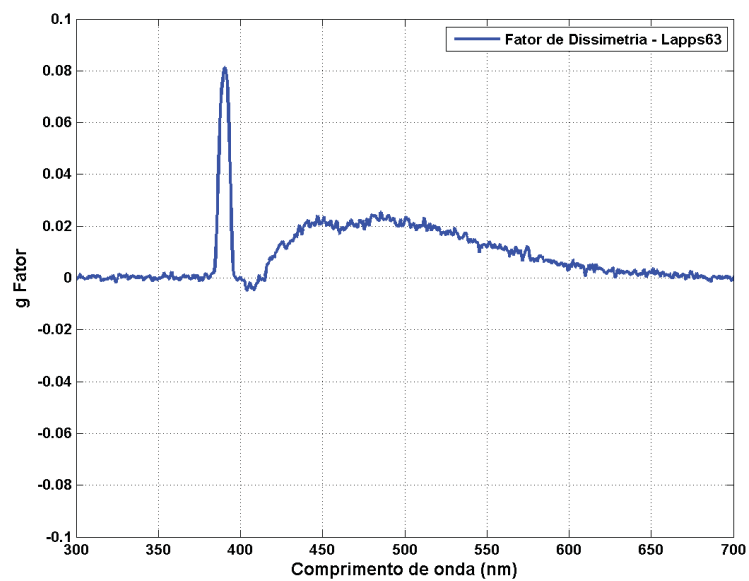


Figura 4.27: Fator de Dissimetria - Lapps63

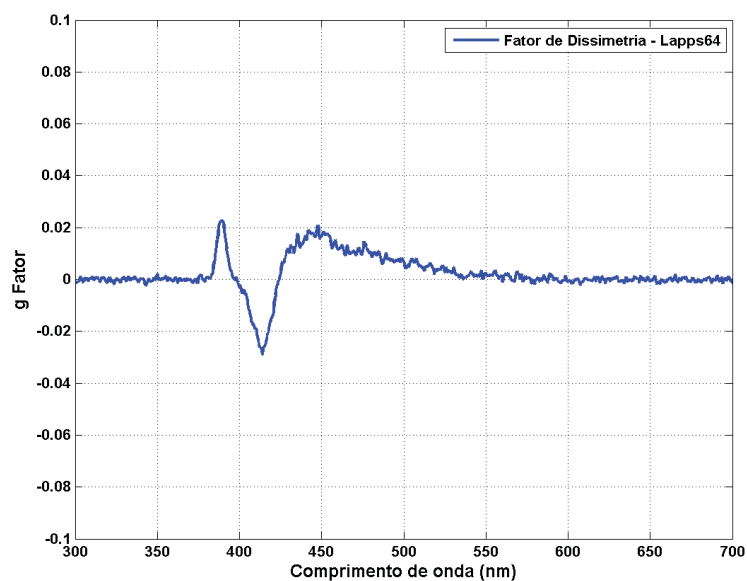


Figura 4.28: Fator de Dissimetria - Lapps64

4.3 Absorção e Emissão

Avaliando em conjunto a absorção e a emissão dos materiais, verifica-se que há uma pequena superposição em uma faixa espectral. Isso indica que a emissão circular pode ser superior ao registrado, principalmente, pois foi evidenciado pela elipsometria de transmissão que há dicroísmo circular no material, devido a parte imaginária do parâmetro κ .

Os espectros de emissão e absorção de todos os materiais são mostrados nas figuras 4.29, 4.30, 4.31 e 4.32.

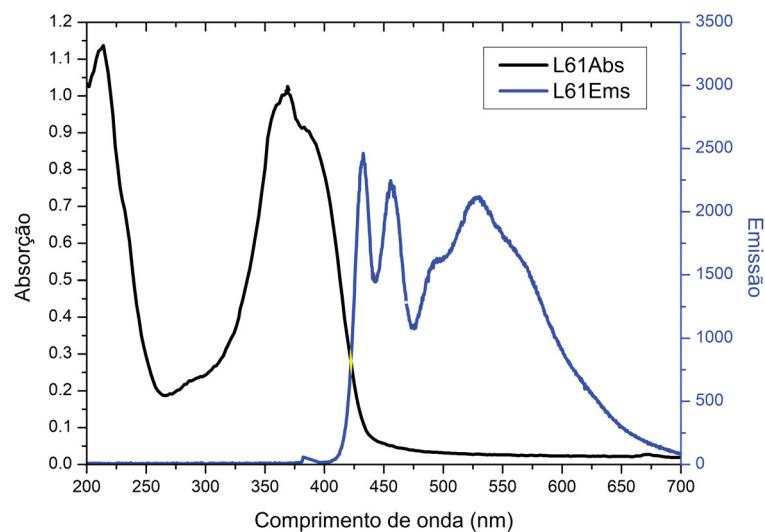


Figura 4.29: Absorção e Emissão - Lapps61

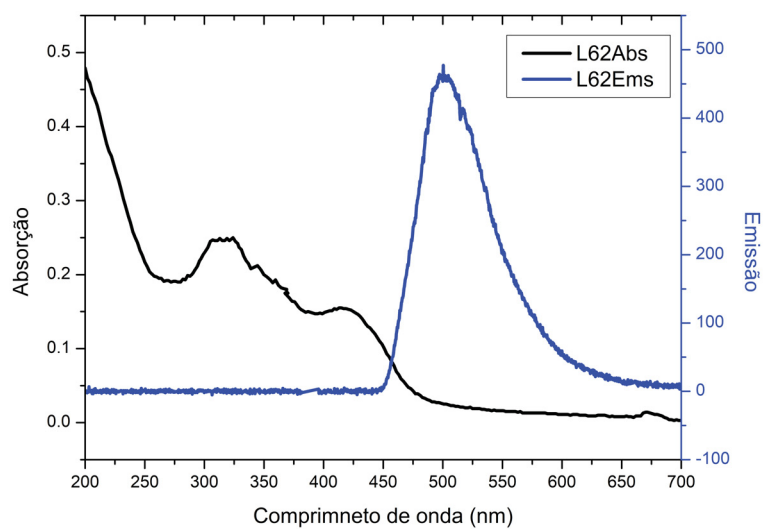


Figura 4.30: Absorção e Emissão - Lapps62

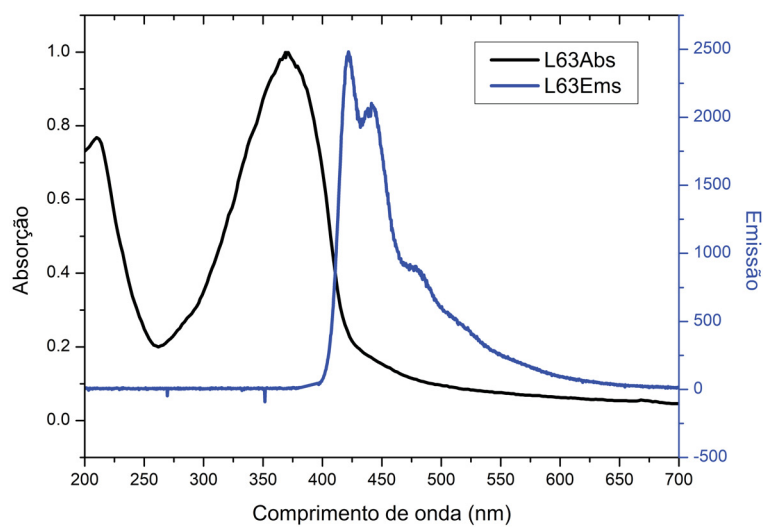


Figura 4.31: Absorção e Emissão - Lapps63

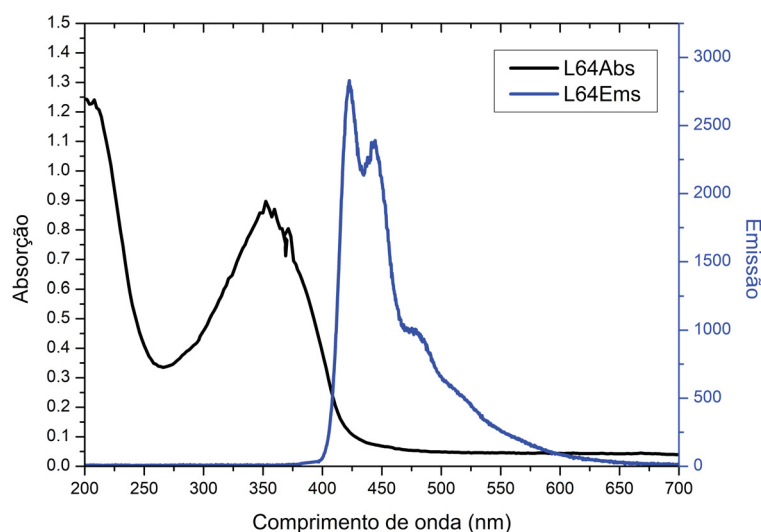


Figura 4.32: Absorção e Emissão - Lapps64

Vale ressaltar que devido a pequena superposição espectral e também devido a baixa absorção após o início da emissão, é esperado que a contribuição da absorção na emissão circular seja reduzida.

4.4 Comparação do Parâmetro de Stokes S_3 para Transmissão e Emissão

Dos materiais avaliados, os materiais LaPPS63 e LaPPS64 foram os que apresentaram a maior atividade óptica na transmissão e inclusive a maior emissão circular. Isso indica que esses materiais de fato apresentam estruturas quirais que propiciam o surgimento de momento de dipolo elétrico-momento de dipolo magnético, tanto no estado fundamental quanto no estado excitado, de modo que a força de rotação óptica para os estados sejam elevadas.

As figuras 4.33 e 4.34 mostram a comparação dos parâmetros S_3/S_0 dos materiais LaPPS63 e LaPPS64, respectivamente.

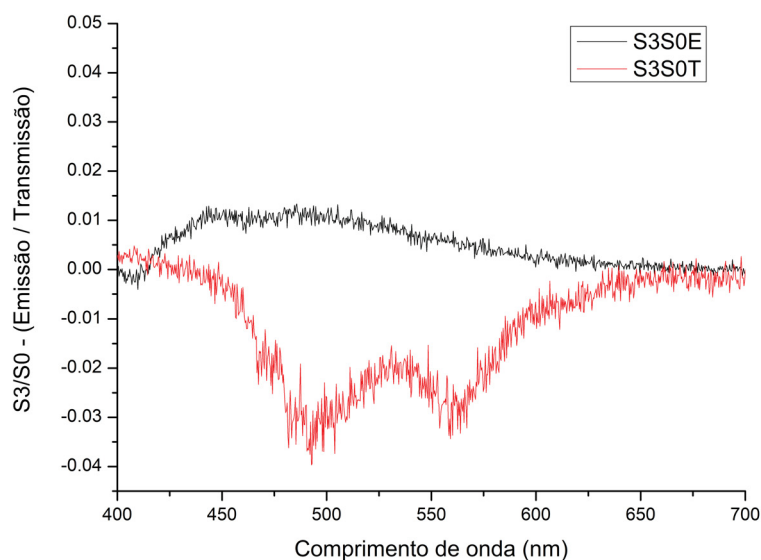


Figura 4.33: Absorção e Emissão - Lapps63

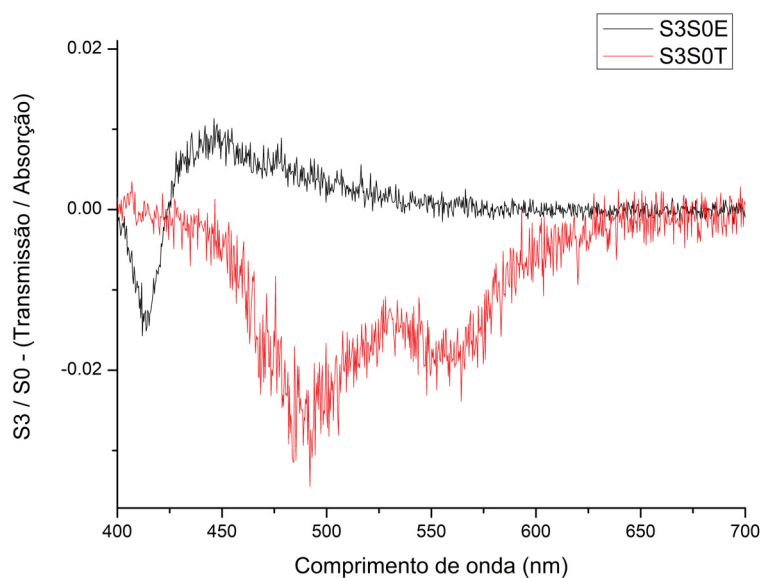


Figura 4.34: Absorção e Emissão - Lapps64

Pela análise das figuras verifica-se que ambos materiais transmitem luz polarizada esquerda (LCP) (linha vermelha). Isso indica que os materiais tendem a absorver luz polarizada direita (RCP). Ainda, é possível verificar que ambos materiais emitem luz com polarização circular direita (RCP) (linha preta). Ou seja, a quantidade de luz emitida observada com polarização direita (RCP) deveria ser superior se a correção de (self-absorption) fosse empregada [57]. Ainda, de fato a emissão de luz circular tem origem nos momentos de dipolo.

4.5 Elipsometria do Espalhamento Raman

O espalhamento Raman dos materiais LaPPS63 e LaPPS64 são mostrados nas Figuras 4.35 e 4.36.

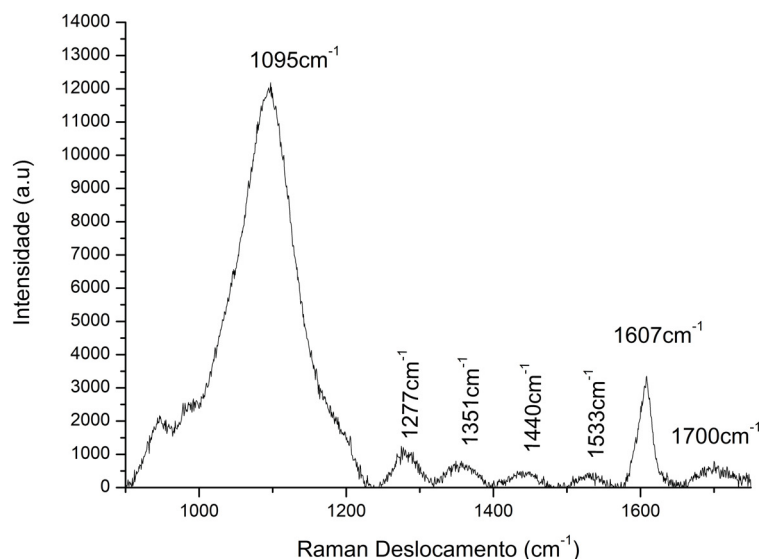


Figura 4.35: Espalhamento Raman - LaPPS63

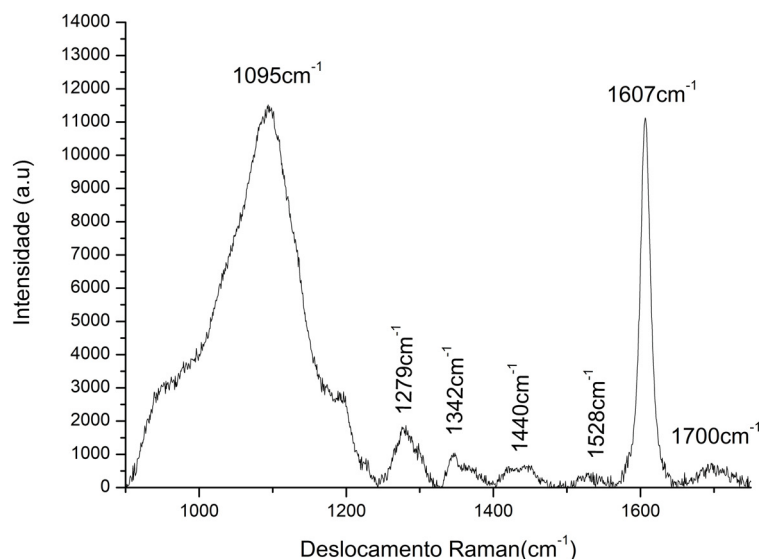


Figura 4.36: Espalhamento Raman - LaPPS64

Os modos vibracionais observados são mostrados na Tabela 4.2. Conforme pode ser observado, os modos vibracionais de ambas moléculas são muito similares, exceto pelo pico em 1607 cm^{-1} onde o LaPPS64 apresenta uma intensidade maior. Este pico está relacionado ao alongamento da ligação C=C do anel de fenil, e desse modo, o LaPPS64

tem um pico maior intenso. Os picos em 1277 e 1351 são relacionados à ligação C-C entre os anéis de fenileno.

Tabela 4.2: Modos Vibracionais

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Modo Vibracional
1095	C-O-C
1277	C-C stretch (entre monômeros)
1351	C-C rock (entre monômeros)
1440	deformações do CH_3 e CH_2
1607	alongamento do C=C no anel de fenil
1700	C=O do grupo carbonil

De modo a investigar a influencia do carbono quiral, os parâmetros de Stokes foram avaliados. As figuras 4.37 e 4.38 mostram as intensidade medidas da luz espalhada para os diversos ângulos do quarto de onda. As figuras 4.39 e 4.40 mostram os parâmetros de Stokes calculados.

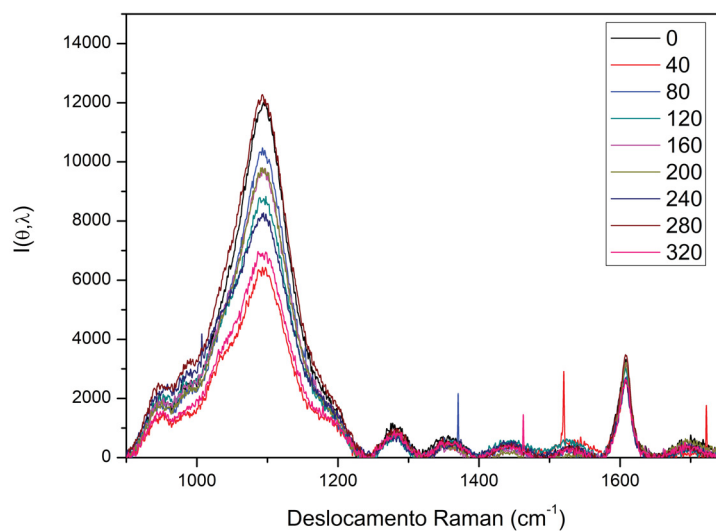


Figura 4.37: Espalhamento Raman - Ângulos - LaPPS63

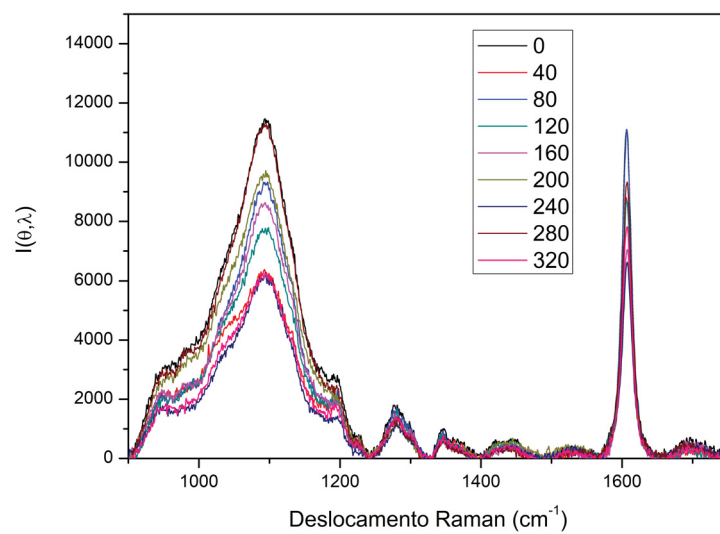


Figura 4.38: Espalhamento Raman - Ângulos - LaPPS64

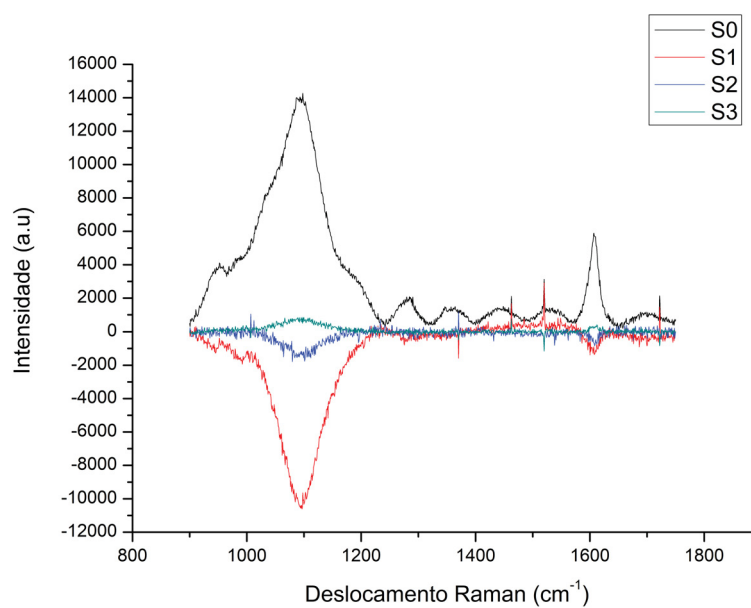


Figura 4.39: Parâmetro de Stokes - Espalhamento Raman - LaPPS63

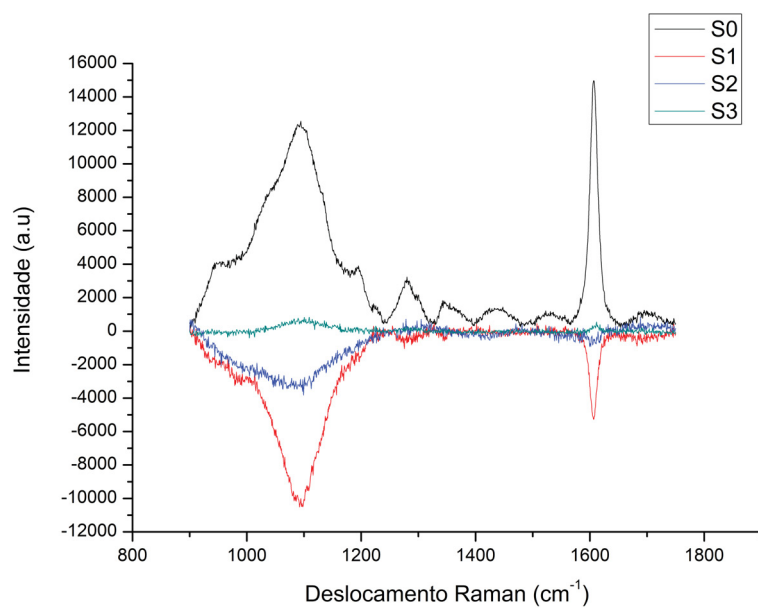


Figura 4.40: Parâmetro de Stokes - Espalhamento Raman - LaPPS64

A partir dos parâmetros de Stokes determina-se os parâmetros de Stokes normalizados em relação ao S_0 conforme mostra as figuras 4.41 e 4.42.

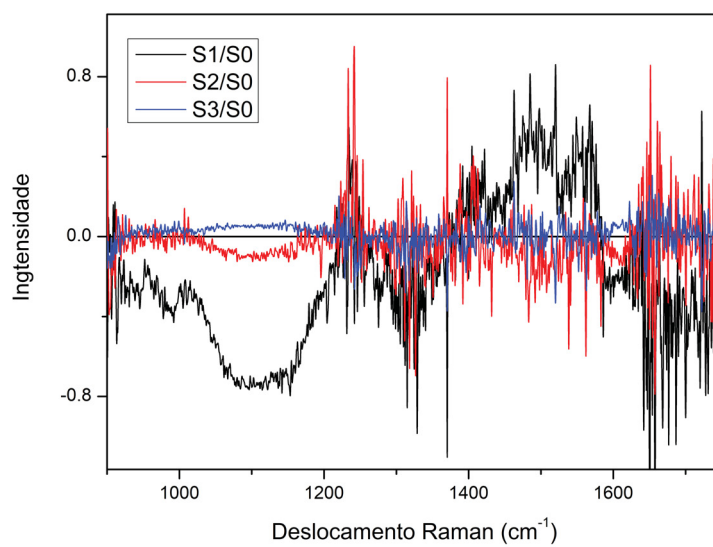


Figura 4.41: S_i/S_0 - Espalhamento Raman - LaPPS63

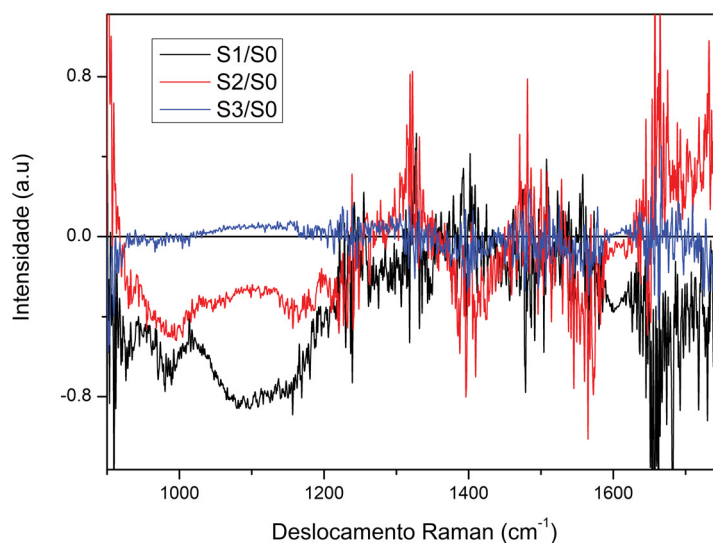


Figura 4.42: SiS0 - Espalhamento Raman - LaPPS64

Avaliando as figuras 4.41 e 4.42 verifica-se que a atividade óptica Raman está presente nos picos em 1096 e 1607 cm^{-1} , onde o primeiro pico está próximo do carbono quiral enquanto o segundo está relacionado ao anel de fenil. Assim é possível verificar como o carbono quiral do ramo lateral influencia tanto o ramo quanto a cadeia principal [58] e [59]

As figuras 4.43 e 4.44 mostram o grau de polarização, fator de assimetria e anisotropia dos materiais LaPPS63 e LaPPS64.

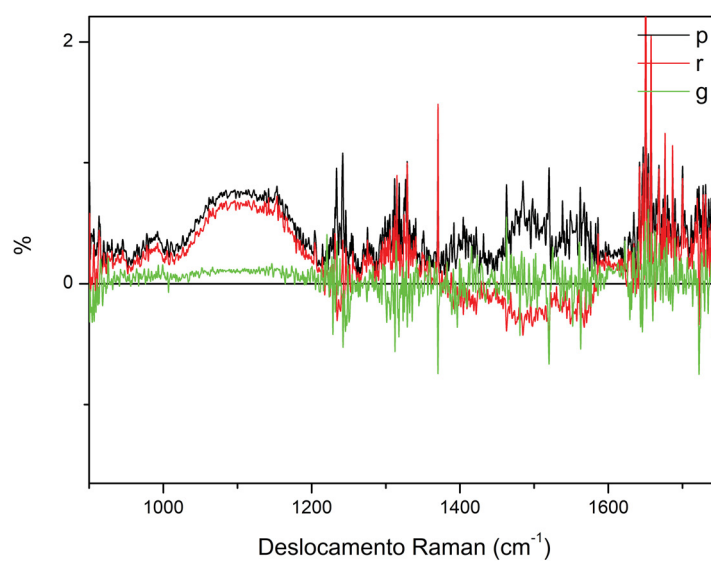


Figura 4.43: P R G - Espalhamento Raman - LaPPS63

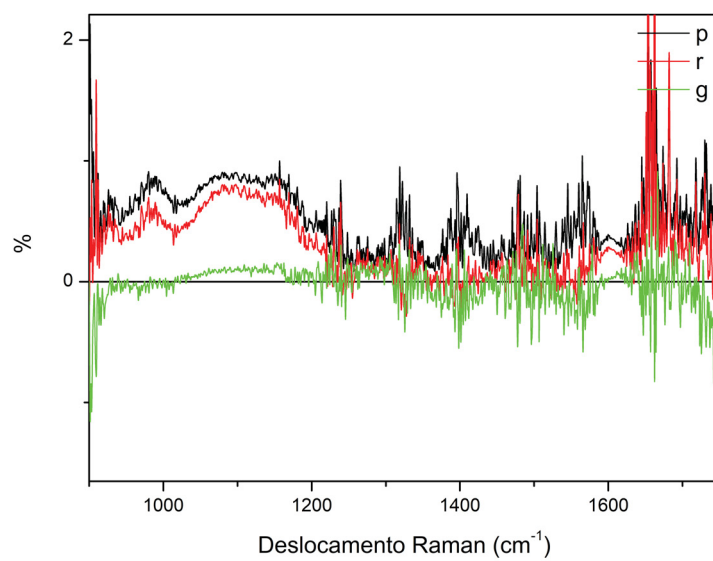


Figura 4.44: P R G - Espalhamento Raman - LaPPS64

5 Considerações Finais

5.1 Conclusões

A caracterização foto-física da atividade óptica de copolímeros quirais baseados em fluoreno foi realizada utilizando a metodologia da elipsometria de transmissão e de emissão. Através da elipsometria foi realizado a determinação direta do parâmetro quiralidade.

Pela primeira vez esse parâmetro foi determinado para materiais poliméricos na região do visível, baseado em uma técnica puramente experimental, sem que suposições sobre o material tenham que ser realizadas *a priori*. Ainda, a partir da elipsometria foi obtida a elipse de polarização e o fator de dissimetria. A avaliação conjunta desses parâmetros possibilitou uma maior compreensão do comportamento quiral do material.

Os materiais foram avaliados quanto às propriedades de polarização da sua fotoluminescência. Além de se verificar a emissão de luz circular, a avaliação conjunta da emissão e da absorção possibilitou identificar a origem dessa polarização.

Pelos resultados obtidos é possível afirmar que a origem da atividade óptica da transmissão e da emissão está nos momentos de dipolo elétrico-momento de dipolo magnético, tanto do estado excitado quanto do estado fundamental. Ainda, é possível dizer que a assimetria dos momentos de dipolo deve ser causada pela forma quiral da molécula; forma essa que não necessariamente deva ser helicoidal, mas apenas assimétrica quando espelhada. É possível concluir ainda que as moléculas não podem ser reduzidas ao simples modelo de hélices, fato este que pode ser evidenciado pela análise da forma da dispersão da quiralidade do modelo helicoidal com os obtidos experimentalmente.

Ainda, a partir da avaliação da elipsometria do espalhamento Raman foi possível verificar que a quiralidade da molécula está tanto na cadeia principal quanto no ramo lateral, porém, enquanto o carbono quiral é o indutor da quiralidade na cadeia principal, a manifestação da quiralidade óptica é devido a cadeia principal.

Vale ressaltar porém, que é possível que as moléculas formem estruturas helicoidais, entretanto essas formas induzem a assimetria dos momentos de dipolo e não são por si só a causa da atividade óptica, como nos modelos fenomenológicos.

5.2 Trabalhos Futuros

Como perspectiva desse trabalho propomos o estudo do vetor de polarizabilidade das moléculas poliméricas utilizando técnicas de DFT e TD-DFT no estado zero e no estado excitado. Entendemos que para maximizar os efeitos da atividade óptica deve-se pensar nos momentos de dipolo elétrico-momentos de dipolo magnético molecular, ou seja, o projeto da estrutura deve ser tal que privilegie o vetor de polarizabilidade.

Sugere-se também a investigação das propriedades quirais, tanto da emissão quanto da transmissão na condição de campo elétrico e magnéticos aplicados ao material, com o intuito de se verificar a possibilidade de sintonia desses efeitos

Referências

- [1] Viktor G. Veselago. Electrodynamics of materials with negative index of refraction. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 173(7):790, jul 2003.
- [2] J. B. Pendry. Negative refraction makes a perfect lens. *Physical Review Letters*, 85(18):3966–3969, 2000.
- [3] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz. Experimental verification of a negative index of refraction. *Science*, 292(5514):77–9, 2001.
- [4] Yongmin Liu and Xiang Zhang. Metamaterials: a new frontier of science and technology. *Chem. Soc. Rev.*, 40(5):2494–2507, 2011.
- [5] E. Plum, J. Zhou, J. Dong, V. A. Fedotov, T. Koschny, C. M. Soukoulis, and N. I. Zheludev. Metamaterial with negative index due to chirality. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(3), jan 2009.
- [6] Alexander Baev, Marek Samoc, Paras N. Prasad, Mykhaylo Krykunov, and Jochen Autschbach. A quantum chemical approach to the design of chiral negative index materials. *Optics Express*, 15(9):5730, 2007.
- [7] Bruno Nowacki, Heongsu Oh, Cristiano Zanlorenzi, Hongsub Jee, Alexander Baev, Paras N. Prasad, and Leni Akcelrud. Design and synthesis of polymers for chiral photonics. *Macromolecules*, 46(18):7158–7165, 2013.
- [8] E. P. Furlani, H. S. Jee, H. S. Oh, A. Baev, and P. N. Prasad. Laser writing of multiscale chiral polymer metamaterials. *Advances in OptoElectronics*, 2012:1–7, 2012.
- [9] Huanyang Chen, Rong-Xin Miao, and Miao Li. Transformation optics that mimics the system outside a schwarzschild black hole. *Optics Express*, 18(14):15183, jul 2010.
- [10] I. F. P. Rodrigues. *Electromagnetic effects of metamaterials with negative parameters*. PhD thesis, Universidade Técnica de Lisboa, 2009.
- [11] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, and W. J. Stewart. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 47(11):2075–2084, 1999.
- [12] J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart, and I. Youngs. Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures. *Physical Review Letters*, 76(25):4773–4776, jun 1996.
- [13] D. R. Smith, Willie J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, and S. Schultz. Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity. *Physical Review Letters*, 84(18):4184–4187, may 2000.
- [14] S. Linden. Magnetic response of metamaterials at 100 terahertz. *Science*, 306(5700):1351–1353, nov 2004.

- [15] Shuang Zhang, Wenjun Fan, Kevin J. Malloy, Steven R. J. Brueck, Nicolae C. Panou, and Richard M. Osgood. Demonstration of metal-dielectric negative-index metamaterials with improved performance at optical frequencies. *Journal of the Optical Society of America B*, 23(3):434, mar 2006.
- [16] Shumin Xiao, Uday K. Chettiar, Alexander V. Kildishev, Vladimir P. Drachev, and Vladimir M. Shalaev. Yellow-light negative-index metamaterials. *Optics Letters*, 34(22):3478, nov 2009.
- [17] S. Tretyakov, I. Nefedov, A. Sihvola, S. Maslovski, and C. Simovski. Waves and energy in chiral nihility. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 17(5):695–706, jan 2003.
- [18] J B Pendry. A chiral route to negative refraction. *Science*, 306(5700):1353–5, nov 2004.
- [19] Tom G. Mackay and Akhlesh Lakhtakia. *Electromagnetic Anisotropy and Bianisotropy*. World Scientific Publishing Company, 2010.
- [20] Shuang Zhang, Yong-Shik Park, Jensen Li, Xinchao Lu, Weili Zhang, and Xiang Zhang. Negative refractive index in chiral metamaterials. *Physical Review Letters*, 102(2), jan 2009.
- [21] Bingnan Wang, Jiangfeng Zhou, Thomas Koschny, and Costas M. Soukoulis. Nonplanar chiral metamaterials with negative index. *Applied Physics Letters*, 94(15):151112, apr 2009.
- [22] M. Decker, R. Zhao, C. M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener. Twisted split-ring-resonator photonic metamaterial with huge optical activity. *Optics Letters*, 35(10):1593, may 2010.
- [23] Tom G. Mackay. Linear and nonlinear homogenized composite mediums as metamaterials. *Electromagnetics*, 25(5):461–481, jul 2005.
- [24] Werner S. Weiglhofer, Akhlesh Lakhtakia, and Bernhard Michel. Maxwell garnett and bruggeman formalisms for a particulate composite with bianisotropic host medium. *Microwave and Optical Technology Letters*, 15(4):263–266, jul 1997.
- [25] B. Michel and W. S Weiglhofer. Pointwise singularity of dyadic green function in a general bianisotropic medium. *Arch Elektron Übertrag*, 1998.
- [26] Tom G. Mackay, Akhlesh Lakhtakia, and Werner S. Weiglhofer. Strong-property-fluctuation theory for homogenization of bianisotropic composites: formulation. *Physical Review E*, 62(5):6052–6064, nov 2000.
- [27] Arthur D. Yaghjian, Andrea Alù, and Mário G. Silveirinha. Homogenization of spatially dispersive metamaterial arrays in terms of generalized electric and magnetic polarizations. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 11(4):374–396, nov 2013.
- [28] E. U. Condon. Theories of optical rotatory power. *Reviews of Modern Physics*, 9(4):432–457, oct 1937.

- [29] D. L. Jaggard, A. R. Mickelson, and C. H. Papas. On electromagnetic waves in chiral media. *Applied Physics*, 18(2):211–216, feb 1979.
- [30] Jiangfeng Zhou, Jianfeng Dong, Bingnan Wang, Thomas Koschny, Maria Kafesaki, and Costas M. Soukoulis. Negative refractive index due to chirality. *Physical Review B*, 79(12), mar 2009.
- [31] N. M. Litchinitser and V. M. Shalaev. Photonic metamaterials. *Laser Physics Letters*, 5(6):411–420, jun 2008.
- [32] U. C. Hasar, J. J. Barroso, and M. Ertugrul. Permeability measurement of split-ring resonator metamaterials from free-space transmission-only calibration-independent methods. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 26(1):54–63, jan 2012.
- [33] Zhaofeng Li, Mehmet Mutlu, and Ekmel Ozbay. Chiral metamaterials: from optical activity and negative refractive index to asymmetric transmission. *Journal of Optics*, 15(2):023001, jan 2013.
- [34] Furkan Dincer, Muharrem Karaaslan, Emin Unal, Mehmet Bakir, Utku Erdiven, and Cumali Sabah. Giant circular dichroism in chiral metamaterials. In *2013 15th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*. IEEE, jun 2013.
- [35] Marco Esposito, Vittorianna Tasco, Massimo Cuscunà, Francesco Todisco, Alessio Benedetti, Iolena Tarantini, Milena De Giorgi, Daniele Sanvitto, and Adriana Passaseo. Nanoscale 3d chiral plasmonic helices with circular dichroism at visible frequencies. *ACS Photonics*, 2(1):105–114, dec 2014.
- [36] Yong Zhi Cheng, Yong Li Yang, Yu Jie Zhou, Zhe Zhang, Xue Song Mao, and Rong Zhou Gong. Complementary y-shaped chiral metamaterial with giant optical activity and circular dichroism simultaneously for terahertz waves. *Journal of Modern Optics*, 63(17):1675–1680, mar 2016.
- [37] Yongzhi Cheng, Chenjun Wu, Zheng Ze Cheng, and Rong Zhou Gong. Ultra-compact multi-band chiral metamaterial circular polarizer based on triple twisted split-ring resonator. *Progress In Electromagnetics Research*, 155:105–113, 2016.
- [38] Yongzhi Cheng, Rongzhou Gong, and Lin Wu. Ultra-broadband linear polarization conversion via diode-like asymmetric transmission with composite metamaterial for terahertz waves. *Plasmonics*, 12(4):1113–1120, aug 2016.
- [39] Yongzhi Cheng, Jing-Cheng Zhao, Xuesong Mao, and Rongzhou Gong. Ultrabroadband Diode-Like Asymmetric Transmission And High-Efficiency Cross-Polarization Conversion Based On Composite Chiral Metamaterial. *Progress In Electromagnetics Research*, 160:89–101, 2017.
- [40] Yong Zhi Cheng, Mu Lin Huang, Hao Ran Chen, Yu Jie Zhou, Xue Song Mao, and Rong Zhou Gong. Influence of the geometry of a gammadion stereo-structure chiral metamaterial on optical properties. *Journal of Modern Optics*, 64(15):1487–1494, feb 2017.
- [41] C. R. Jeggo. Nonlinear optics and optical activity. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(3):330–337, feb 1972.

- [42] Laurence D. Barron. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. Cambridge Univ Pr, 2004.
- [43] J. P. Riehl and F. S. Richardson. General theory of circularly polarized emission and magnetic circularly polarized emission from molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, 65(3):1011–1021, aug 1976.
- [44] Dennis H. Goldstein. *Polarized Light*. CRC Press, 2010.
- [45] E. M. Therézio, Paula C. Rodrigues, José R. Tozoni, Alexandre Marletta, and Leni Akcelrud. Energy-transfer processes in donor–acceptor poly(fluorenevinylene-alt-4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(25):13173–13180, jun 2013.
- [46] Ismo V. Lindell, S. A. Tretyakov, and A. J. Vitanen. *Electromagnetic Waves in Chiral and Bi-Isotropic Media*. Artech House Inc, 2002.
- [47] Lutz Hecht and Laurence A. Nafie. Theory of natural raman optical activity. *Molecular Physics*, 72(2):441–469, feb 1991.
- [48] Geon Joon Lee, Eun Ha Choi, Won Kyu Ham, Chang Kwon Hwangbo, Min Ju Cho, and Dong Hoon Choi. Circular dichroism, surface-enhanced raman scattering, and spectroscopic ellipsometry studies of chiral polyfluorene-phenylene films. *Optical Materials Express*, 6(3):767, feb 2016.
- [49] Laurence D. Barron and A. David Buckingham. Vibrational optical activity. *Chemical Physics Letters*, 492(4-6):199–213, jun 2010.
- [50] Lutz Hecht and Laurence A. Nafie. Linear polarization raman optical activity: a new form of natural optical activity. *Chemical Physics Letters*, 174(6):575–582, nov 1990.
- [51] Ewan W. Blanch, Lutz Hecht, and Laurence D. Barron. Raman optical activity. In *Chiral Analysis*, pages 545–594. Elsevier, 2006.
- [52] H. G. Berry, G. Gabrielse, and A. E. Livingston. Measurement of the stokes parameters of light. *Applied Optics*, 16(12):3200, dec 1977.
- [53] Fernando C. Basilio, Patricia T. Campana, Eralci M. Therézio, Newton M. Barbosa Neto, Françoise Serein-Spirau, Raigna A. Silva, Osvaldo N. Oliveira, and Alexandre Marletta. Ellipsometric raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(43):25101–25109, oct 2016.
- [54] Bruno Nowacki, Cristiano Zanlorenzi, Alexander Baev, Paras N. Prasad, and Leni Akcelrud. Interplay between structure and chiral properties of polyfluorene derivatives. *Polymer*, 132:98–105, dec 2017.
- [55] Markku Oksanen and Arto Hujanen. How to Determine Chiral Material Parameters. In *22nd European Microwave Conference, 1992*, pages 195–199. IEEE, 1992.
- [56] M. Grell, M. Oda, K. S. Whitehead, A. Asimakis, D. Neher, and D. D. C. Bradley. A compact device for the efficient, electrically driven generation of highly circularly polarized light. *Advanced Materials*, 13(8):577–580, apr 2001.

- [57] R. A. Silva, L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, Alexandre Marletta, F. Serein-Spirau, M. Bouachrine, J. J. E. Moreau, and J.-P. Lère-Porte. Exchange with temperature of the electron-vibrational mode interaction between thienylene-phenylene copolymer rings. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(9):964–971, may 2010.
- [58] W. C. Tsoi and D. G. Lidzey. Raman spectroscopy of fluorene oligomers in the -, - and -phases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(12):125213, feb 2008.
- [59] C. Volz, M. Arif, and S. Guha. Conformations in dioctyl substituted polyfluorene: A combined theoretical and experimental raman scattering study. *The Journal of Chemical Physics*, 126(6):064905, feb 2007.

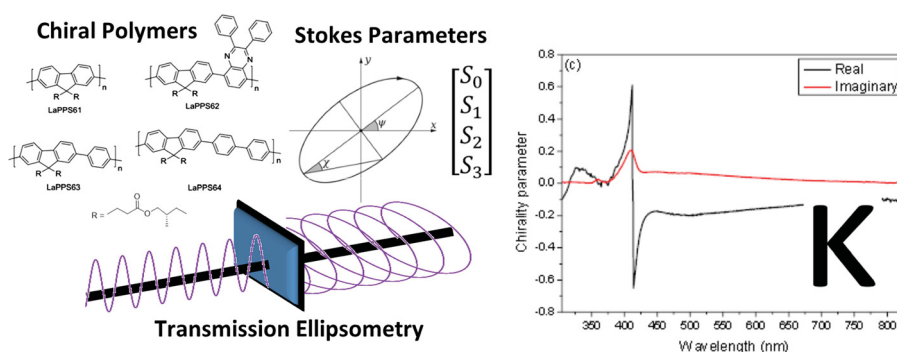
Apêndice A: Artigos

Artigo aceito na revista IEEE Photonic Journal.

Circularly Polarized Light From a Series of Chiral Fluorene Copolymers

Volume 11, Number 1, February 2019

Luiz F. R. B. Toledo
Denis Augusto Turchetti
Cristiano Zanlorenzi
Ana Paula Glislere
Bruno Nowacki
Alexandre Marletta
Edemir L. Kowalski
Leni Campos Akcelrud



Circularly Polarized Light From a Series of Chiral Fluorene Copolymers

Luiz F. R. B. Toledo,^{1,2} Denis Augusto Turchetti,^{3,4}
Cristiano Zanlorenzi,³ Ana Paula Glislere^{1b},³ Bruno Nowacki,³
Alexandre Marletta,⁵ Edemir L. Kowalski,¹
and Leni Campos Akcelrud^{1b} ³

¹Electrical and Material Department, LACTEC Institutes, Curitiba 81531-980, Brazil

²Integrated Graduate Program in Engineering—PIPE, Federal University of Parana, Curitiba 81531-990, Brazil

³Chemistry Department, Paulo Scarpa Polymer Laboratory, Federal University of Parana, Curitiba 81531-990, Brazil

⁴São Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, São Carlos 13560-970, Brazil

⁵Institute of Physics, Federal University of Uberlandia, Uberlandia 38400-902, Brazil

DOI:10.1109/JPHOT.2019.2894563

1943-0655 © 2019 IEEE. Translations and content mining are permitted for academic research only. Personal use is also permitted, but republication/redistribution requires IEEE permission.

See http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/index.html for more information.

Manuscript received December 5, 2018; accepted January 17, 2019. Date of current version February 19, 2019. This work was supported in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) under Finance Code 001, in part by CNPq (National Research Council), in part by INEO (National Institute for Organic Electronics), and in part by LACTEC. Corresponding author: L. C. Akcelrud (e-mail: akleniak@gmail.com).

Abstract: An innovative methodology for the study of the chiro-optical properties of chiral materials based in transmission ellipsometry is described, applied to fluorene thin films-based copolymers with high optical activity. The direct chirality evaluation parameter was possible. To the best of our knowledge, this is a first report of a complete experimental procedure for that determination. Four copolymers with systematic variation in chemical structure bearing chiral centers in side chains were used.

Index Terms: Metamaterials, Stokes parameters, Ellipsometry, Chirality parameter, Chiral polymers.

1. Introduction

Metamaterials are a class of artificial structures presenting exceptional and exotic electromagnetic properties not found in nature, involving physics, material science engineering and chemistry. First envisaged in the years 60 [1] they became the focus of interest since the publications of Pendry [2] and Shelby [3], in the beginning of the century [4]. Presently the study of metamaterials is in the materials science forefront, with relevant publications [5]–[9]. Within the wide range of applications, the most relevant encompass new microwave [10], [11], antenna [7], [8] and nanophotonic circuitry [9], [10] perfect lenses with the possibility of resolution beyond the diffraction limit [11], [12] among others [13], [14]. Additionally metamaterials can be applied as switches and modulators of electromagnetic waves from radio frequency to the optical domain [4]. The most important metamaterials characteristic is a negative (or near zero) value for the refractive index, which can be expressed as in Eq 1, in which n , ϵ , μ and κ stand for the refractive index, permittivity,

permeability and chiral parameter respectively [11].

$$n_{L/R} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \pm \kappa \quad (1)$$

The development of that kind of matter can be reached through diverse strategies, of which the most commonly used are the split ring resonators (SRRs) [15]. These materials must have at same time negative values of electrical permittivity and magnetic permeability, according to Eq 1, but this is a rather difficult task. Alternatively, negative refractive index values can be attained by chiral materials with a large optical activity, represented by high values of κ [16]. This does not require negative values of electrical permittivity and magnetic permeability, thus simplifying significantly the purpose. The most classical structures of this type comprises nanoscale 3D helix structures, fabricated by electron beam lithography and direct laser writing [17]. Apart from those strategies, chirality can be introduced by incorporating asymmetric chiral centers in a conjugated polymer backbone [18]. In this search line, polymeric materials are good candidates for metamaterials development, from the chirality perspective [11].

From the electromagnetic point of view, a linear and homogeneous material with isotropic chirality follows a constitutive relationship according to Eqs. (2–5), in which ε , μ and κ are the same as in Eq 1, and E, D, H and B stand for the electromagnetic field components, ξ , χ for the magnetoelectrical parameters and ς for the Tellegen parameter [19].

$$D = \varepsilon E + \xi H \quad (2)$$

$$B = \varsigma E + \mu H \quad (3)$$

$$\xi = (\chi - j\kappa) \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \quad (4)$$

$$\varsigma = (\chi + j\kappa) \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \quad (5)$$

Chiral materials present different refractive indices for right or left polarization, in such a way that for one of the polarizations, the refractive index can be negative, depending on the magnitude of the chirality parameter κ [4], [20].

The optical manifestations of the molecular chirality include circular dichroism, circular birefringence and circularly polarized luminescence [21]. Recently several chiral polymers with high values for the chirality parameter have been reported [18]. The dispersions of this parameter have been calculated by applying the Kramers-Kronig transform to their circular dichroism spectra [11]. This methodology requires some assumptions and parametrizations, such as concentration of the chiral molecules per unit of volume (N), the refractive index of the medium (determined by *ab initio* methods) apart from other considerations, assumptions and extensive algebraic manipulation. In this contribution, we present a photophysical study of the transmission of circularly polarized light, from a series of alternated fluorene thin films copolymers with systematic variation in chemical structure. The methodology is based on the transmission ellipsometry of four copolymers high optical activity. They include one copolymer with the highest dichroism reported so far [18], [22] (Structure LaPPS63) shown in Figure 1.

Moreover, it is possible to infer the interplay among the diverse photophysical processes taking place. The method allows for instance, to quantify the differences between absorption intensity and propagation speed of the left and right components from the transmitted light. The manifestation of that phenomenon can be observed in the real and imaginary components of the κ parameter.

2. Theory

The theoretical basis for the measurements performed are described as follows.

2.1 Stokes Parameters Determination, Theory

Chiral materials are capable of rotating the polarized light that propagates through them. This effect is brought about by the speed difference between the propagation of right and left polarization

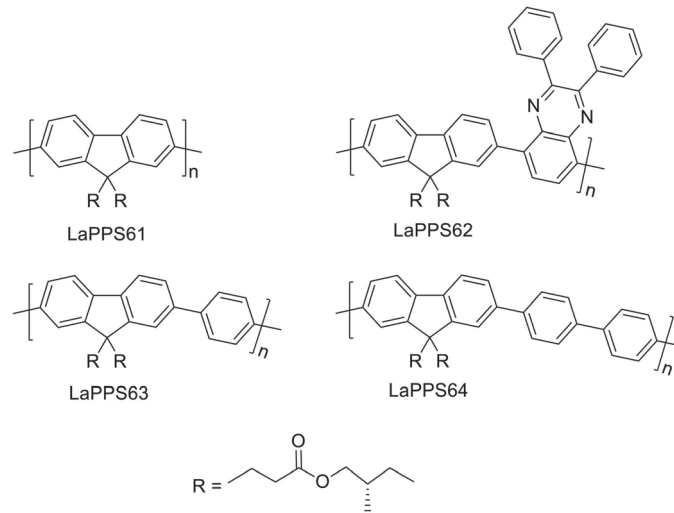


Fig. 1. Chemical structures of the polymers studied LaPPS61:poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate)fluorene)], LaPPS62: (poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate)fluorene-alt-5,8-(2,3-bis(phenyl)quinoxaline))]-LaPPS63: (poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate)fluorene-alt-1,4-phenylene)]), LaPPS64 (poly[9,9-bis(3-((S)-2-methylbutylpropanoate)fluorene-alt-4,4'-biphenylene)]).

modes, and it is known as optical activity or optical rotatory dispersion (ORD). If the material presents losses in the two polarizations, this could be attenuated in different degrees, resulting in circular dichroism (CD) [18]. Therefore, the chirality parameter is a complex factor, in which the real part is related to the rotation of the polarization ellipse, and the imaginary part to the changes in ellipticity. Thus, for the chirality parameter determination is enough to characterize the polarization ellipse of the incident light and compare it to the polarization ellipse of the transmitted light.

The polarization ellipse can be characterized by the Stokes parameters, which are determined from Eqs. (6–9), and further applying Eqs. (10–11), in which ψ stands for the rotation of the ellipse, the ellipticity is $e = \tan^{-1}(2\chi)$, E_x and E_y are the transverse components of electric field. Relating to the Stokes parameters, S_0 is the transmitted light intensity, S_1 is the difference between the intensities of linear polarization parallel or perpendicular to the laboratory reference frame, S_2 is the difference of intensities of linear polarization light rotated at $+45^\circ$ or -45° , and S_3 is the difference of intensities of circularly polarized light to the right or left.

$$S_0 = E_x E_x^* + E_y E_y^* \quad (6)$$

$$S_1 = E_x E_x^* - E_y E_y^* \quad (7)$$

$$S_2 = E_x E_y^* + E_y E_x^* \quad (8)$$

$$S_3 = i(E_x E_y^* - E_y E_x^*) \quad (9)$$

$$\tan(2\psi) = \frac{S_2}{S_1} \quad (10)$$

$$\sin(2\chi) = \frac{S_3}{S_0} \quad (11)$$

The complex chirality parameter $\kappa = \kappa_{re} - j\kappa_{im}$ (κ_{re} and κ_{im} stand for the real and imaginary parts of the chirality parameter) is related to the polarization ellipse through Eqs. (12–13), in which d stands for the thickness of the sample, k_0 for the wave number and n is an integer. Therefore, from the determination of the Stokes parameters, it is possible to calculate the chirality parameter. Here,

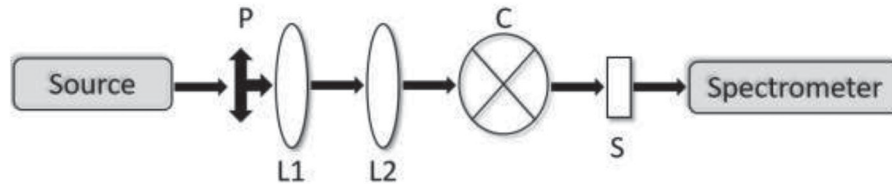


Fig. 2. Experimental set up for the transmission ellipsometry measurements.

for that determination, transmission ellipsometry method was employed.

$$\kappa_{re} = \frac{\psi + n\pi}{k_0 d}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

$$\kappa_{im} = \frac{1}{2k_0 d} \ln \frac{|e| + 1}{|e| - 1} \quad (13)$$

2.2 Transmission Ellipsometry

The transmission ellipsometry methodology was utilized for the characterization of the polarization ellipse of the transmitted light from the materials. The Stokes parameters can be calculated by adjusting the data obtained from the transmission ellipsometry experiment, following Eqs. (14–18) [23].

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A + B \cdot \sin(2\theta) + C \cdot \cos(4\theta) + D \cdot \sin(4\theta)] \quad (14)$$

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2} \quad (15)$$

$$B = S_3 \quad (16)$$

$$C = \frac{S_1}{2} \quad (17)$$

$$D = \frac{S_2}{2} \quad (18)$$

Equation 14 represents a Fourier series analysis of the transmission intensity $I(\theta)$ in function of the angle θ between the fast axis of quarter wave plate and the fixed linear polarization (vertical polarization).

3. Experimental

3.1 Materials

The structures of the polymers investigated are depicted in Figure 1. They were synthesized following the cross-coupling Suzuki polycondensation, as described in detail previously [18]. The structural characterization measurements are also described in the reference. The samples were prepared by spin coating the polymer solution onto quartz substrates, followed by annealing in the 25 °C–150 °C range, for 1 h.

3.2 Equipment

The transmission ellipsometry experiment was performed using a Horiba Jobin Xenon Lamp FL-1039/40, an USB2000 Ocean Optics Spectrophotometer, a achromatic polarizer, a pair of lenses and a achromatic Quartz Half-Wave Plate from Thorlabs. The experimental set up is depicted in Figure 2, in which P is a polarizer, L1 and L2 are lenses, S is the sample and C is a quarter-wave plate.

3.3 Measurements

The Stokes vectors and the Mueller matrices have been used to characterize chiral materials [24]–[26]. The technique known as Mueller-Matrix Polarimetry consists of building up a (4×4) real matrix, whose values describes the transformation of polarization states of light through a medium [27]–[31]. Here the experimental set up shown in Figure 2 was used to determine the Stokes parameters of transmitted light through each sample and from them the chiral parameters were obtained, as described. The dispersion of the values found was corrected from the influence of the quartz substrate using the Mueller matrix for each wavelength [24]. The Stokes vectors and the Mueller Matrix of each sample are related by equation 18, where S_{out} and S_{in} stand for the transmitted and incident Stokes vectors, respectively M_{mat} for the material Mueller matrix, and M_{sub} for the substrate Mueller matrix.

$$S_{out} = M_{mat} \cdot M_{sub} \cdot S_{in} \quad (18)$$

4. Results and Discussion

It is widely accepted that chiro-optical properties of polymer materials are brought about by a specific helical conformation [21]. An attempt to correlate these properties with chemical structure was recently out in a recent publication [22]. It was concluded that κ values were determined by the interplay of the material's intrinsic properties (helix tightness, interconversion energy, chain flexibility, dissymmetry factor, g_{abs}), as well as extrinsic (molar mass). As noted, the real part of the chirality parameter is related to light rotation due the difference in light speed between right and left polarizations, whereas the imaginary part is related to the difference in absorption of these two polarizations, as shown in Eq. 1.

The previously reported values for the chirality parameter for the polymers used were calculated using CD spectra [18], [22]. Here, the reported values were not calculated, but directly measured, making no use of the CD spectra.

Figure 3 presents in detail the real and imaginary components of the chirality parameters in the range 300 nm to 850 nm, for all the polymers studied. Figure 4 shows the polarization rotation and ellipticity angle of the samples, while Figure 5 shows the dissymmetry factor. The chirality parameter was calculated using Eqs. 12 and 13, the polarization rotation and the ellipticity angle were calculated using Eqs. 10 and 11 respectively, and the dissymmetry factor is given by $2 \frac{S_3}{S_0}$.

The mere analysis of the chirality parameter is not enough to provide a visualization of a material's potential application. However, this parameter is extremely important for computational electromagnetic simulations. To better evaluate the possible applications of a chiral materials needs to examine data as those shown in Figures 4 and 5. The former shows the rotation angle and the latter materials ellipticity.

As shown in Eqs. 12 and 13, the real part of the chirality parameter is related to the rotation of the polarization ellipse, while the imaginary part is related to the change in ellipticity. Thus, the real part of the chirality shows how the polarization ellipse is rotated due to the difference between the refractive indices of the right and left polarizations, while the imaginary part shows the ellipticity change due to the difference in absorptions of the right and left polarization, thus presenting a direct relation to the circular dichroism spectrum. From the analysis of Figure 3 (a–d), it is verified that all materials present an absorption signal around 360 nm, as previously observed [18]. Particularly, sample LaPPS63 presented the strongest signal, Figure 3c. It is also worth noting that the substrate influence on the measurements was removed numerically [32].

It was observed that LaPPS61 (Figure 4a) presents a rotation of 12 degrees at 320 nm, above 400 nm no significant optical activity exists. For LaPPS62 (Figure 4b) two rotations were observed, one of 7 degrees at 324 nm, and another of -7 degrees at 347 nm. Again no optical activity was seen above 400 nm. For LaPPS63, which presented the highest chirality parameter (Figure 4c), a rotation of 10 degrees was verified at 330 nm, in the range 370 nm–412 nm the rotation varies from zero to 53 degrees, and in the range 412 nm to 450 nm the rotation varied from -60 to -14 degrees, with a discontinuity around 412 nm. Still, from 450 nm to 800 nm the rotation varies linearly from

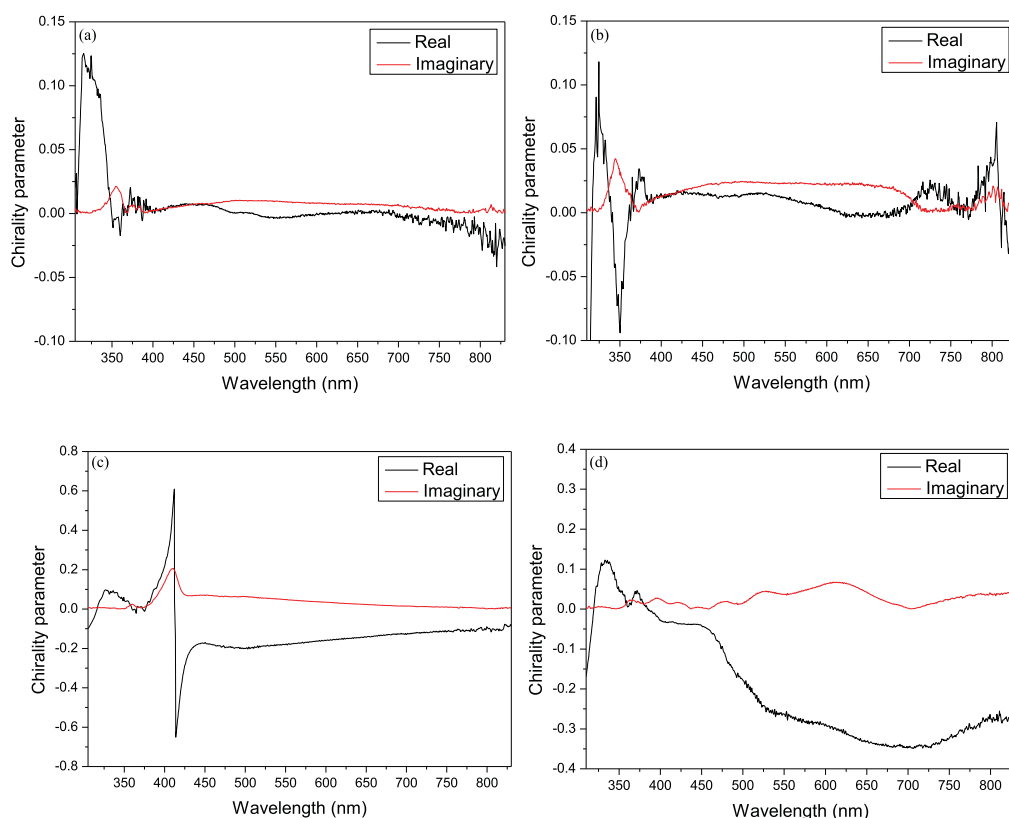


Fig. 3. Detailed chirality parameters for all samples. (a) LaPPS61, (b) LaPPS62, (c) LaPPS63, (d) LaPPS64. Black and red lines represent real and imaginary parts respectively.

14 to 5 degrees. At 410 nm the ellipticity angle is 19 degrees. The LaPPS64 polymer (Figure 4d) presented a rotation of 13 degrees at 333 nm, and a constant value of 17 degrees was observed from 530 nm to 700 nm.

The dissymmetry factor of all materials is shown in Figure 5. The highest value given by LaPPS61 was 15% at 355 nm, for LaPPS62 the highest was 30% at 343 nm, for LaPPS63 it was 115% at 410 nm, and finally for LaPPS64 the value was 28% at 611 nm. For the visible region of the spectrum, those were the highest values reported so far. The results reported and discussed above are summarized in Table 1.

The photonic application of a specific material requires an adequate value for the ratio between the chirality parameter and the absorbance, also called figure of merit – FOM. Therefore, applications in which the light rotation is important, the real part of the chirality parameter must be high simultaneously with low absorbance. On the other hand, for applications where the change of ellipticity (as for polarization change) is important, the imaginary part of κ should be the highest possible.

It was also tried to follow the reverse path, trying to find structures that would fit the observed spectra, using the phenomenological Condon and Bohrn-Kuhn models [21]. This attempt was not successful, even when ideal helix structures was assumed, because these models do not take into account the intrinsic and extrinsic characteristics of each material such as molar mass, dissymmetry factor, tightness among others [22], and thus could not correlate well with experimental and adjusted data for real polymers.

Recently, the responses of the inorganic materials manufactured by lithography techniques are situated in the range of THz [33]–[35] or GHz [36]–[38]. Due to technological limitations, the techniques for the production of nanostructured patterns are not able to respond in the visible range.

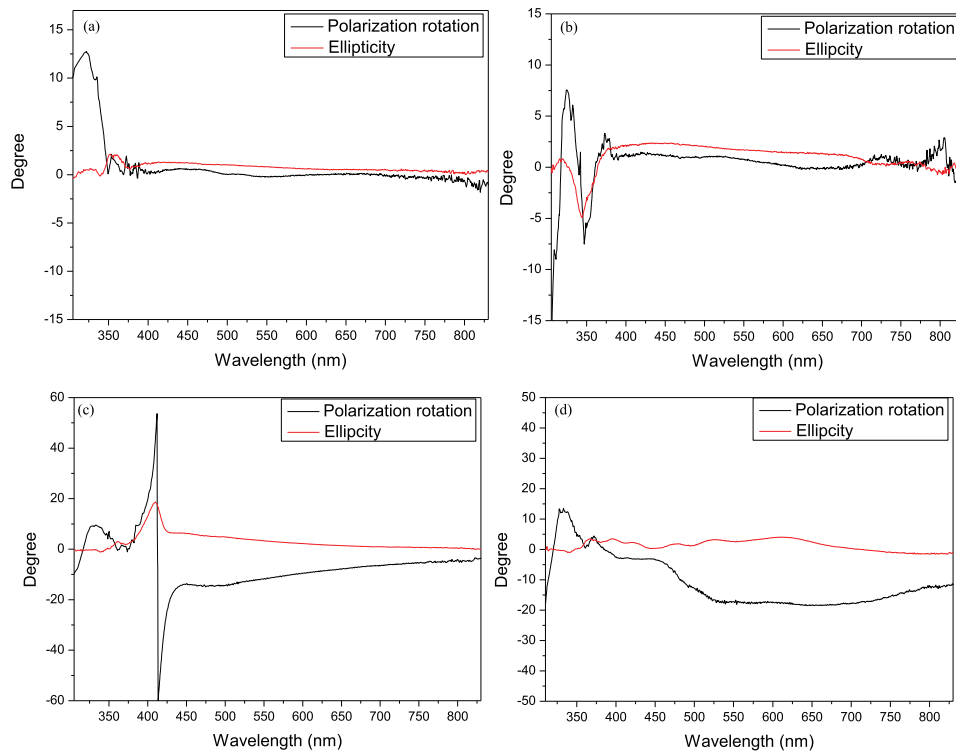


Fig. 4. Polarization rotation and ellipticity angle. (a) LaPPS61, (b) LaPPS62, (c) LaPPS63 and (d) LaPPS64. Black and red lines represent polarization rotation and ellipticity respectively.

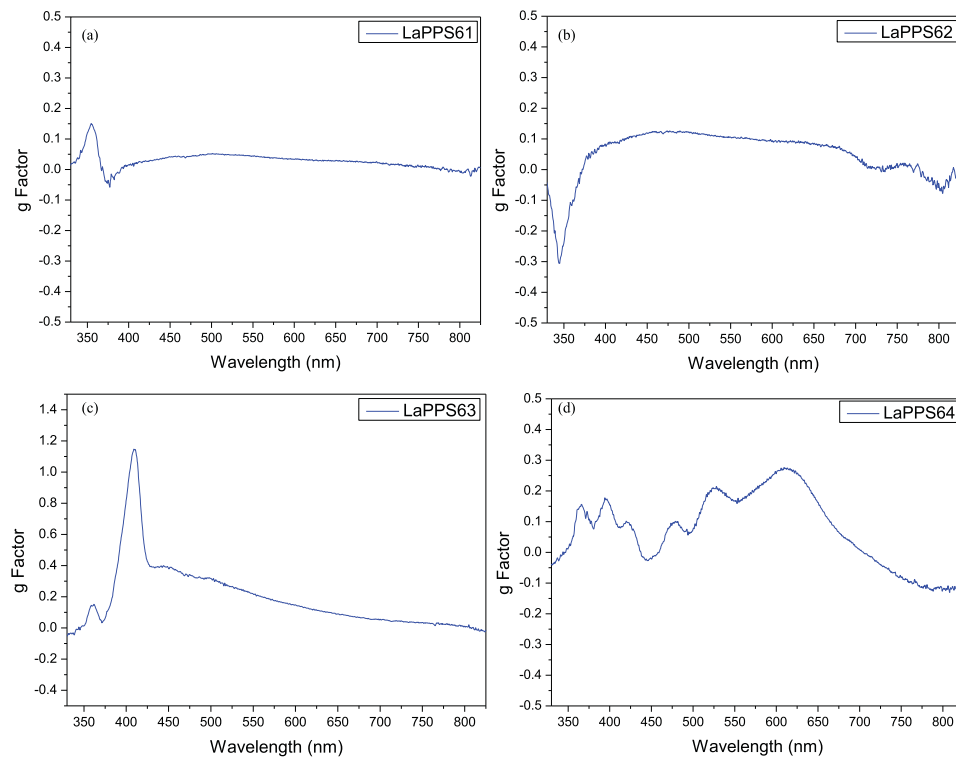


Fig. 5. Dissymmetry factor of the materials.

TABLE 1
Main Chiral Properties

Materials	Chirality Parameter		Polarization Ellipticity		
	κ_r / λ (nm)	κ_i / λ (nm)	ψ / λ (nm)	χ / λ (nm)	g / λ (nm)
LaPPS61	0.12 / 316	0.02 / 352	12 / 322	2.2 / 357	0.15 / 354
LaPPS62	0.27 / 300	0.04 / 344	7.6 / 326	5.1 / 344	0.31 / 345
LaPPS63	0.64 / 413	0.20 / 410	61 / 413	18 / 410	1.14 / 410
LaPPS64	0.34 / 709	0.07 / 616	19 / 667	3.8 / 617	0.27 / 608

κ_r - Real part of the chirality parameter; κ_i - Imaginary part of the chirality parameter; ψ - Polarization rotation angle; χ - Ellipticity angle; g - Dissymmetry factor; λ - Wavelength.

These inorganic materials are commonly employed as anisotropic materials [36], polarization converters [33], [34] and circular polarizers [37], [38]. The polymeric materials presented in this contribution are all organic, with good film formation properties. Moreover, show responses in the visible range.

5. Conclusion

A thorough photophysical characterization of the chiro-optical activity of fluorene-based chiral copolymers was performed using the transmission ellipsometry methodology, which allowed the direct dispersion determination of the chirality parameter. For the first time this parameter was determined based solely on experimental procedures. Also, from the determined Stokes parameters, the data was applied to determine the rotation angle, the ellipticity and dissymmetry factor, thus providing a comprehensive picture of the chiral behavior of the materials. The methodology is applicable to materials with chirality in the optical domain.

Acknowledgment

The authors declare no competing financial interest.

References

- [1] V. G. Veselago, "The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ ," *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 509, pp. 509–514, 1968.
- [2] J. B. Pendry, "Negative refraction makes a perfect lens," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 18, pp. 3966–3969, Oct. 2000.
- [3] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz, "Experimental Verification of a negative index of refraction," *Science*, vol. 292, no. 5514, pp. 77–79, Apr. 2001.
- [4] Y. Liu and X. Zhang, "Metamaterials: A new frontier of science and technology," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 5, pp. 2494–2507, 2011.
- [5] C. Rizza *et al.*, "Reconfigurable photoinduced metamaterials in the microwave regime," *J. Phys. D., Appl. Phys.*, vol. 48, no. 13, Apr. 2015, Art. no. 135103.
- [6] C.-H. Liu *et al.*, "Metamaterials for rapidly forming large-area distributed plasma discharges for high-power microwave applications," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 43, no. 12, pp. 4099–4109, Dec. 2015.
- [7] J. C. Myers, P. Chahal, E. Rothwell, and L. Kempel, "A multilayered metamaterial-inspired miniaturized dynamically tunable antenna," *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 63, no. 4, pp. 1546–1553, Apr. 2015.
- [8] Yuandan Dong and T. Itoh, "Metamaterial-based antennas," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 7, pp. 2271–2285, Jul. 2012.
- [9] J. Valente, J.-Y. Ou, E. Plum, I. J. Youngs, and N. I. Zheludev, "Reconfiguring photonic metamaterials with currents and magnetic fields," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 11, Mar. 2015, Art. no. 111905.
- [10] M. Iwanaga, "Photonic metamaterials: A new class of materials for manipulating light waves," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 13, no. 5, Oct. 2012, Art. no. 053002.
- [11] A. Baev, M. Samoc, P. N. Prasad, M. Krykunov, and J. Autschbach, "A quantum chemical approach to the design of chiral negative index materials," *Opt. Exp.*, vol. 15, no. 9, pp. 5730–5741, Apr. 2007.
- [12] J. J. Park, C. M. Park, K. J. B. Lee, and S. H. Lee, "Acoustic superlens using membrane-based metamaterials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 5, Feb. 2015, Art. no. 051901.

- [13] S. E. S. Spesyvtseva and K. Dholakia, "Trapping in a material world," *ACS Photon.*, vol. 3, no. 5, pp. 719–736, May 2016.
- [14] L. Kang, Q. Ren, and D. H. Werner, "Leveraging superchiral light for manipulation of optical chirality in the near-field of plasmonic metamaterials," *ACS Photon.*, vol. 4, pp. 1298–1305, Mar. 2017.
- [15] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, and W. J. Stewart, "Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena," *IEEE Trans. Microw. Theory Techn.*, vol. 47, no. 11, pp. 2075–2084, Nov. 1999.
- [16] E. Plum *et al.*, "Metamaterial with negative index due to chirality," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 3, Jan. 2009, Art. no. 035407.
- [17] Z. Wang and F. Cheng and T. Winsor and Y. Liu, "Optical chiral metamaterials: A review of the fundamentals, fabrication methods and applications," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 41, 2016, Art. no. 412001.
- [18] B. Nowacki *et al.*, "Design and synthesis of polymers for chiral photonics," *Macromolecules*, vol. 46, no. 18, pp. 7158–7165, Sep. 2013.
- [19] T. G. Mackay and A. Lakhtakia, *Electromagnetic Anisotropy and Bianisotropy*. Singapore: World Scientific, 2010.
- [20] J. B. Pendry, "A chiral route to negative refraction," *Science*, vol. 306, no. 5700, pp. 1353–1355, Nov. 2004.
- [21] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. Cambridge, U.K.: Cambridge Univ. Press, 2004.
- [22] B. Nowacki, C. Zanlorenzi, A. Baev, P. N. Prasad, and L. Akcelrud, "Interplay between structure and chiral properties of polyfluorene derivatives," *Polymer*, vol. 132, pp. 98–105, Dec. 2017.
- [23] E. M. Therézio *et al.*, "Light polarization states of a cholesteric liquid crystal probed with optical ellipsometry," *Opt. Mater.*, vol. 48, pp. 7–11, 2015.
- [24] A. Thomas *et al.*, "Mueller polarimetry of chiral supramolecular assembly," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 25, pp. 14205–14212, Jun. 2018.
- [25] C. Kulkarni, S. C. J. Meskers, A. R. A. Palmans, and E. W. Meijer, "Amplifying chiroptical properties of conjugated polymer thin-film using an achiral additive," *Macromolecules*, vol. 51, no. 15, pp. 5883–5890, Aug. 2018.
- [26] G. Albano, M. Lissia, G. Pescitelli, L. A. Aronica, and L. Di Bari, "Chiroptical response inversion upon sample flipping in thin films of a chiral benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-based oligothiophene," *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 10, pp. 2047–2056, Sep. 2017.
- [27] R. M. A. Azzam, "Stokes-vector and Mueller-matrix polarimetry," *J. Opt. Soc. Amer. A*, vol. 33, no. 7, pp. 1396–1408, Jul. 2016.
- [28] S. A. Hall, M. A. Hoyle, J. S. Post, and D. K. Hore, "Combined stokes vector and Mueller matrix polarimetry for materials characterization," *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 15, pp. 7613–7619, Aug. 2013.
- [29] A. De Martino, E. Garcia-Caurel, J.-P. Gaston, and L. Yan, "Application of spectroscopic ellipsometry and mueller ellipsometry to optical characterization," *Appl. Spectrosc.*, vol. 67, no. 1, pp. 1–21, Jan. 2013.
- [30] F. Le Roy-Brehonnet and B. Le Jeune, "Utilization of Mueller matrix formalism to obtain optical targets depolarization and polarization properties," *Prog. Quantum Electron.*, vol. 21, no. 2, pp. 109–151, Jan. 1997.
- [31] J. J. Gil, "Polarimetric characterization of light and media: Physical quantities involved in polarimetric phenomena," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 1, pp. 1–47, Oct. 2007.
- [32] M. Oksanen and A. Hujanen, "How to determine chiral material parameters," in *Proc. 22nd Eur. Microw. Conf.*, 1992, pp. 195–199.
- [33] Y. Z. Cheng, Y. L. Yang, Y. J. Zhou, Z. Zhang, X. S. Mao, and R. Z. Gong, "Complementary Y-shaped chiral metamaterial with giant optical activity and circular dichroism simultaneously for terahertz waves," *J. Mod. Opt.*, vol. 63, no. 17, pp. 1675–1680, Sep. 2016.
- [34] Y. Cheng, J.-C. Zhao, X. Mao, and R. Gong, "Ultrabroadband diode-like asymmetric transmission and high-efficiency cross-polarization conversion based on composite chiral metamaterial," *Prog. Electromagn. Res.*, vol. 160, pp. 89–101, 2017.
- [35] Y. Z. Cheng, M. L. Huang, H. R. Chen, Y. J. Zhou, X. S. Mao, and R. Z. Gong, "Influence of the geometry of a gammadian stereo-structure chiral metamaterial on optical properties," *J. Mod. Opt.*, vol. 64, no. 15, pp. 1487–1494, Aug. 2017.
- [36] M. Esposito *et al.*, "Nanoscale 3D chiral plasmonic helices with circular dichroism at visible frequencies," *ACS Photon.*, vol. 2, no. 1, pp. 105–114, Jan. 2015.
- [37] Y. Cheng, C. Wu, Z. Z. Cheng, and R. Z. Gong, "Ultra-compact multi-band chiral metamaterial circular polarizer based on triple twisted split-ring resonator," *Prog. Electromagn. Res.*, vol. 155, pp. 105–113, 2016.
- [38] Y. Cheng, R. Gong, and L. Wu, "Ultra-broadband linear polarization conversion via diode-like asymmetric transmission with composite metamaterial for terahertz waves," *Plasmonics*, vol. 12, no. 4, pp. 1113–1120, Aug. 2017.