



Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

Otávio Akira Sakai

APLICAÇÃO DA INTERFEROMETRIA ÓPTICA NO ESTUDO
DA ANISOTROPIA DE SISTEMAS UNIAXIAIS EM FUNÇÃO
DA TEMPERATURA

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá –PR, Junho de 2004

Agradecimentos

- Primeiramente à Deus;
- Aos meus pais e irmãos, pelo incentivo e apoio aos estudos;
- À Isabella Tostes de Oliveira pelo amor e carinho durante esse trabalho;
- Em especial ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto, pela sua orientação, atenção durante a realização deste trabalho, pela paciência e principalmente pela sua compreensão;
- Aos Profs. Drs. Mauro L. Baesso (DFI/UEM), Paulo T. Udo (DFI/UEM), Antonio J. Palangana (DFI/UEM) e Tomaz Catunda (IFSC/USP) pelas amostras fornecidas.
- Aos colegas do GEFF/DFI, especialmente ao doutorando Alysson Steimacher pelo apoio e amizade.
- Aos amigos de graduação, Maria Luiza Weiller e Fernando C. M. Freire.
- Aos funcionários Márcio e Jurandir da oficina mecânica do DFI; pela confecção das peças utilizadas neste trabalho e à Akiko, secretária da pós-graduação.
- E à todos que contribuíram de uma forma direta ou indireta neste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
CAPITULO 1.....	12
INTRODUÇÃO.....	12
CAPITULO 2 – O COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ÓPTICO	16
2.1 - O COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (α)	18
2.2 – O ÍNDICE DE REFRAÇÃO n E A POLARIZABILIDADE γ	21
2.3 - O COEFICIENTE TÉRMICO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO dn/dT	32
2.4 – ÓPTICA DOS CRISTAIS	35
2.4.1 <i>Estudo do Tensor dielétrico de um Meio Anisotrópico</i>	35
2.4.2 <i>A Estrutura de uma Onda Plana Monocromática em um Meio Anisotrópico</i>	39
2.4.3 <i>A Fórmula de Fresnel para a Propagação da Luz em Cristais</i>	42
2.4.4 <i>Representação Geométrica da Anisotropia do Índice de Refração – A Indicatriz</i>	43
CAPITULO 3 – INTERFEROMETRIA ÓPTICA	48
3.1 - PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO.....	48
3.2 - INTERFERÊNCIA DE DUAS ONDAS MONOCROMÁTICAS	49
3.3 – INTERFERÊNCIA DE DOIS FEIXES EM UMA PLACA PARALELA	50
3.4 - INTERFERÊNCIA DE MÚLTIPLOS FEIXES	52
3.5 - INTERFERÊNCIA ÓPTICA EM CRISTAIS UNIAXIAIS	55
CAPITULO 4 – MÉTODO EXPERIMENTAL E MEDIDA DO dS/dT	63
4.1 - MÉTODO EXPERIMENTAL.....	63
4.2 - AS MEDIDAS DE dS/dT	66
4.3 - O dS/dT EM CRISTAIS ANISOTRÓPICOS.	67
CAPITULO 5 - AMOSTRAS MEDIDAS	69
5.1 FLUORETO DE LÍTIO	69
5.2 MONOCRISTAL DE QUARTZO (SiO_2)	71
5.3 $sralf_5$	73
5.4 CRISTAL LÍQUIDO LIOTRÓPICO	74
CAPITULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
6.1 – MEDIDAS DO dS/dT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O lif	76
6.2 - MEDIDAS DE dS/dT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O MONOCRISTAL DE QUARTZO (SiO_2).....	82
6.3 - MEDIDAS DE dS/dT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O $sralf_5$	87
6.3 - MEDIDAS DE dn/dT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O CRISTAL LÍQUIDO LIOTRÓPICO	93
7. CONCLUSÃO	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

Índice de figuras

Fig. 1 - Comportamento da expansão térmica $\alpha_i \equiv 1/L_i(\partial L_i / \partial T)$ do $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ paralelo e perpendicular ao plano CuO_2 como em função da temperatura[20].	21
Fig. 2 - Mecanismos de polarização [21]	24
Fig. 3 - Direções da onda normal, dos vetores de campo e do fluxo de energia num meio anisotrópico eletricamente	40
Fig. 4 - Fig. 4A esferóide de revolução alongado onde os semi-eixos maior e menor são proporcionais, respectivamente, aos índices de refração máximo e mínimo de um cristal uniaxial positivo. Fig. 4B esferóide de revolução achatado nos pólos – indicatriz negativa[26].	44
Fig. 5 - Cristal uniaxial positivo (quartzo) mostrando a orientação da indicatriz.	45
Fig. 6 - Seções principais de uma indicatriz uniaxial positiva mostrando as relações entre os raios e as normais às ondas.	46
Fig. 7 - Placa plano paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão e a formação de franjas de interferência em um ponto P.	51
Fig. 8 - Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão de múltiplos feixes: as franjas de interferência são formadas no ponto P.	53
Fig. 9- Interferência de dois feixes de intensidades diferentes, feixes de intensidades iguais e múltiplos feixes.	55
Fig. 10 – Placa de cristal uniaxial ilustrando a decomposição de feixes: a interferência ocorre no ponto P.	58
Fig. 11 – Simulação da Intensidade I em um cristal uniaxial; usando a eq.(3.42)	60
Fig. 12 – Diagrama esquemático da montagem	64
Fig. 13 – Foto da montagem da técnica da interferometria óptica.	64

Fig. 14 - Amostra de um cristal uniaxial cortada em diferentes eixos.....	67
Fig. 15 – Espectro de absorção de amostras de LiF irradiadas com raios γ	71
Fig. 16- Suporte metálico usado para o polimento do SiO ₂	73
Fig. 17 - O plano x-y da cubeta é definido com o eixo x (y) paralelo a largura (comprimento). O campo aplicado é paralelo ao eixo x.	75
Fig. 18 - Interferograma para o monocristal de LiF, usando laser de He-Ne ($\lambda =$ 632,8nm) não polarizado. Taxa de aquecimento 1°C/min.....	76
Fig. 19 - Pontos de máximos e mínimos de interferência (m) em função da temperatura para a amostra de LiF.....	77
Fig. 20 - Valores de dS/dT em função da temperatura para o LiF no $\lambda = 632.8\text{nm}$. As linhas são apenas guias para os olhos.	78
Fig. 21 - Espectros de absorção óptica para o LiF após cada varredura na interferometria	80
Fig. 22 - Coeficiente térmico do caminho óptico dS/dT em função da temperatura para o LiF em $\lambda = 457\text{nm}$	81
Fig. 23 - Transmissão vs. temperatura para o LiF com $\lambda = 457\text{ nm}$ fixo.....	82
Fig. 24 - Interferograma das amostras de SiO ₂ cortada em diferentes eixos	83
Fig. 25 - Interferograma para o monocristal de quartzo com diferentes ângulos de polarização em relação ao eixo c.	85
Fig. 26 - Valores de dS/dT em função da temperatura para os diferentes eixos da amostra SiO ₂	87
Fig. 27 - Interferograma da amostra de SrAlF ₅ cortada no eixo c perpendicular à superfície.....	88
Fig. 28 - Interferograma da amostra de SrAlF ₅ cortada com o eixo c paralelo à superfície.....	89

Fig. 29 - Interferograma do monocristal SrAlF_5 para diferentes ângulos de polarização do laser.	90
Fig. 30 - Valor médio do dS/dT para o cristal SrAlF_5 com eixo c paralelo a superfície em função do ângulo de polarização do laser.	91
Fig. 31 - Valores de dS/dT em função da temperatura para os diferentes eixos ópticos do cristal de SrAlF_5	92
Fig. 32 - Interferograma para a amostra de cristal líquido liotrópico com laser não polarizado.	94
Fig. 33 - Interferogramas com laser polarizado para o CLL.	95
Fig. 34 - Δm versus temperatura para o CLL, obtidos com o laser polarizado.	96
Fig. 35 - Birrefringência versus temperatura para o cristal líquido liotrópico.	97
Fig. 36 - dn/dT em função da temperatura para o CLL para diferentes direções de polarização do laser.	98
Fig. 37 - Índices de refração extraordinário ($n_{ }$) e ordinário (n_{\perp}) versus temperatura do sistema KL, para a linha de sódio D ($\lambda = 589.3 \text{ nm}$). I_{RE} , N_C , e I são: o isotrópico reentrante, nemático calamítico e isotrópico respectivamente[46].	99
Fig. 38 - $dn_{ }$ (n_{\perp})/ dT versus temperatura na transição de fase N_C -I no sistema SDS_{NATE} [46]. O gráfico do interior mostra os índices de refração ordinário e extraordinário [48] versus a temperatura na mesma condição citada anteriormente.	100

Índice de tabelas

Tabela 1– Símbolo das constantes	VIII
Tabela 2 – Classificação óptica dos cristais	57
Tabela 3 - Composição da amostra de CLL	74
Tabela 4: Valores do índice de refração (n), coeficiente de expansão térmico (α) e dn/dT para o LiF em temperatura ambiente, encontrados na literatura. $(dS/dT)_{calc}$: valor calculado usando dados da literatura, $(dS/dT)_{med.}$: valor obtido pela interferometria.	78
Tabela 5 – Parâmetros termo – óptico para o monocristal de quartzo (SiO_2) encontrados na literatura (referência [44]) e valores de dS/dT calculados para as diferentes orientações cristalográficas.	83

Tabela 1– Símbolo das constantes

dS/dT	Coeficiente térmico do caminho óptico
n	Índice de refração
α	Coeficiente de expansão térmica
γ_e	Polarizabilidade eletrônica
dn/dT	Coeficiente térmico do índice de refração
$\Delta\delta$	Birrefringência óptica
s	Caminho óptico
L	Espessura
α_v	Coeficiente de expansão térmica volumétrica
χ	Constante de compressibilidade
ξ	Coeficiente de Grüneisen
T	Temperatura
C_D	Calor específico a volume constante
c	Velocidade da luz
ϵ	Constante dielétrica
μ	Permeabilidade magnética
γ_a	Polarizabilidade atômica
γ_d	Polarizabilidade dipolar
γ_i	Polarizabilidade interfacial
\vec{E}	Campo elétrico
\vec{P}	Polarização elétrica
η	Susceptibilidade dielétrica
N	Número de moléculas por unidade de volume
\vec{p}	Momento de dipolo
\vec{E}^i	Campo elétrico interno
γ	Polarizabilidade
ω_0	Freqüência de oscilação em torno do equilíbrio
ω	Freqüência angular do campo aplicado
N_m	Número de Avogrado
β	Coeficiente de expansão volumétrica
φ	Coeficiente térmico da polarizabilidade
ω_e	Energia elétrica
ω_m	Energia magnética
\vec{S}	Vetor de Poynting
n_E	Índice de refração extraordinário
n_o	Índice de refração ordinário
I	Intensidade
δ	Diferença de fase
Δs	Diferença de caminho óptico
λ_0	Comprimento de onda no vácuo
r	Coeficiente de reflexão
t	Coeficiente de transmissão
R	Refletividade
m	Número de máximos e mínimos de intensidade
N_c	Fase nemática cilíndrica
$(dS/dT)_{cal.}$	Valor calculado usando dados da literatura
$(dS/dT)_{med.}$	Valor obtido pela interferometria
ΔT_f	Intervalo de temperatura entre dois máximos (ou mínimos) de interferência

ΔT_m	Intervalo de temperatura entre a modulação
--------------	--

RESUMO

Neste trabalho, a técnica de interferometria óptica de reflexões múltiplas foi aplicada ao estudo do coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) em função da temperatura, no intervalo de 27°C a 180°C , para monocristais de LiF (irradiado com radiação- γ), SiO_2 e SrAlF_5 , e ao estudo do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) para o cristal líquido liotrópico, CLL, (25,3wt% Laurato de Potássio + 6,24wt% Decanol + 68,46wt% D_2O), próximo a temperatura de transição da fase Nemática cilíndrica para a fase isotrópica (Nc-I). O interferograma para o LiF apresenta um comportamento característico de sistemas isotrópicos. O valor de dS/dT apresenta um aumento com a temperatura e uma grande dependência com a ciclagem térmica, resultado da eliminação dos centros de cor, indicando que o comportamento térmico de dS/dT é dominado pelo coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica. Para o SiO_2 e o SrAlF_5 com eixo c paralelo à superfície, o interferograma com laser não polarizado, mostra um efeito de modulação que resulta da anisotropia de dS/dT , a partir do qual determinamos os valores médios de dS/dT para os diferentes eixos cristalográficos, os quais foram confirmados utilizando o laser polarizado. Os resultados obtidos para SrAlF_5 mostram que nossa montagem apresenta precisão em dS/dT da ordem de $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Para o CLL, o interferograma com luz não polarizada apresenta o efeito de modulação na fase N_C , que desaparece ao passarmos para a fase Isotrópica, o que sugere que esta técnica pode ser uma ferramenta bastante útil para o estudo de transições de fase de fluidos complexos. A partir dos resultados obtidos com a luz polarizada, estimamos a birrefringência e determinamos os valores de $(dn/dT)_{//}$ e $(dn/dT)_{\perp}$ em função da temperatura.

Abstract

In this work, the multiple reflections interferometric technique was applied to study the temperature coefficient of the optical path length (dS/dT) as a function of temperature (between 27°C and 180°C) for single crystals of LiF (irradiated with γ -ray), SiO₂ and SrAlF₅. This technique was applied also in the study of the temperature coefficient of the refractive index (dn/dT) for the liotropic liquid crystal, LLC, (25.3wt% KL + 6.24wt% DeOH + 68.46wt% D₂O), around the transition temperature from cylindrical nematic phase to the isotropic phase (N_c-I). The interferogram by the LiF presents a characteristic behavior of isotropic systems. The value of dS/dT increased with temperature and a great dependence with the thermal scanning repetition as a consequence of the elimination of the color centers. This indicate that the thermal behavior of dS/dT is dominated by the temperature coefficient of the electronic polarizability. For the SiO₂ and the SrAlF₅ with c-axis parallel to the surface, the interferogram with no polarized laser shows the modulation effect, which is a consequence of the anisotropy of dS/dT . Using this result we determine the average values of dS/dT for the different crystallographic axis, which was confirmed using the polarized laser. The results obtained for SrAlF₅ show that our experimental setup presents precision of the order of $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. For the LLC, the interferogram with no polarized laser presents the effect of modulation in the phase N_c, which disappears in the Isotropic phase. These results suggest that this technique can be a usefully tool for the study of phase transitions in complex fluids. From the results obtained with the polarized light, we estimated the birefringence and the values of $(dn/dT)_{//}$ and $(dn/dT)_{\perp}$ as a function of temperature.

Capítulo 1

Introdução

A luz e sua interação com a matéria, é uma das áreas da Física, que tem despertado o interesse ao longo dos tempos. Os primeiros relatos e discussões conhecidos sobre óptica remontam aos séculos V e IV A.C, com os escritos de Empédocles e Euclides. No entanto, somente com o desenvolvimento do método experimental na Física por Galileu (1564-1642) passamos a ter um estudo da luz e seus efeitos de uma forma estruturada. Diversos fenômenos eram conhecidos no século XVII, como a lei da refração, a lei de Snell e o princípio de Fermat [1].

No desenvolvimento da óptica passamos da teoria corpuscular, proposta por Newton, para a teoria ondulatória, a qual começa a ser aplicada pelo emprego do princípio de Huygens (1690). Os efeitos de interferência descritos por Young (1801) e a difração descrita por Fresnel (1816) consolidaram a teoria ondulatória, a qual encontra uma justificativa física nas equações de Maxwell (1873) para os campos eletromagnéticos. Através da teoria eletromagnética são explicados os efeitos de interferência, difração e polarização envolvendo a luz[2].

Desde então, tivemos grandes avanços devido ao conhecimento a respeito da luz; um dos mais importantes foi o desenvolvimento do primeiro laser[3], em 1960, pelo físico Theodore Maiman. Este dispositivo consistia na

amplificação da luz pela emissão estimulada da radiação de forma pulsada, usando como meio ativo um cristal de rubi excitado por uma lâmpada de “flash”. Além desse foram desenvolvidos vários outros tipos de lasers que podem ser classificados, de acordo com as características do material que constitui o meio ativo: laser de estado sólido, a gás, semiconductor, corantes e centros de cor.

O laser de estado sólido tem como meio ativo íons de metais de transição ou terras raras incorporados substitucionalmente em matrizes de cristais iônicos ou como impurezas de vidro. Um exemplo representativo deste grupo é o laser de rubi[4], que foi o primeiro a operar. O seu meio ativo é formado por íons de Cr^{+3} incorporados substitucionalmente ao Al^{+3} na rede do monocristal sintético de Al_2O_3 . Os cristais têm como características alta difusividade térmica, grande eficiência quântica, baixo coeficiente de expansão, ou seja, parâmetros desejáveis em um meio ativo para laser.

Outra característica importante, é que muitos destes cristais apresentam estrutura cristalina não cúbica, o que resulta na anisotropia em suas propriedades físicas, os quais podem apresentar grande dependência com a temperatura.

Assim, para a utilização destes cristais como meio ativo de laser, janelas ópticas, fibras ópticas para telecomunicação ou qualquer outro dispositivo óptico é necessário conhecermos suas propriedades termo-ópticas em função da temperatura. Um dos parâmetros físicos de maior relevância na construção de lasers é o chamado coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT), que descreve a defasagem na frente de onda do laser ao passar por um meio submetido a uma variação térmica. O dS/dT carrega informações sobre o índice de refração (n), o coeficiente de expansão térmica (α), a polarizabilidade eletrônica (γ_e) e o

coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), além, é claro, da anisotropia óptica.

A anisotropia nas propriedades termo-ópticas, também, tem um papel fundamental na área de cristais líquidos. Estes materiais apresentam fases intermediárias com anisotropia em suas propriedades ópticas, térmicas, elétricas e magnéticas, semelhantes aos sólidos cristalinos uniaxiais, porém apresentam a fluidez característica dos líquidos convencionais[5].

São estas características que permitem a orientação deste material por um campo externo (elétrico ou magnético) e a utilização dos mesmos em dispositivos como mostradores (displays); telas de computadores, sensores etc.

Estas fases anisotrópicas ocorrem em um intervalo de temperatura, que define o intervalo de utilização destes dispositivos, assim é fundamental conhecermos as temperaturas limites, ou seja, as temperaturas de transições de fases. Como a anisotropia destes materiais reflete-se diretamente no índice de refração e no coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), a determinação de dS/dT em função da temperatura pode ser uma ferramenta muito útil para o estudo destes sistemas.

Dentre as várias técnicas para medidas de dS/dT destaca-se a Interferometria óptica. Esta técnica se baseia no fenômeno de interferência observado nas cores exibidas por um filme fino conhecido como “Newton’s Ring” (Anéis de Newton), descobertas independentemente por Robert Boyle (1627-1691) e Robert Hooke (1635-1703) [6]. Um experimento realizado por Albert Abraham Michelson (1852-1931) para verificar a existência do *ether luminiferous*, foi realizada utilizando um interferômetro; que ficou conhecido como interferômetro de Michelson-Morley [7]. Sua contribuição para a ciência foi muito

importante, pois seu experimento possibilitou a determinação de caminhos ópticos com alta sensibilidade.

Após este acontecimento foram surgindo vários interferômetros com diversas finalidades, desde o uso na indústria, como controle de qualidade de certos materiais [8] até como sensores de vibração [9]. Já no campo da pesquisa, os interferômetros são utilizados na determinação de propriedades termo-ópticas de materiais em função de parâmetros termodinâmicos externos, em particular a temperatura.

Neste trabalho apresentamos uma técnica interferométrica para a determinação do dS/dT e o efeito de anisotropia para monocristais com simetria uniaxial em função da temperatura. Mostramos também ser possível determinar a posição dos eixos ópticos destes cristais através da nossa montagem utilizando um polarizador, isto é, com o feixe polarizado encontramos os eixos cristalográficos e seus respectivos dS/dT . Podemos concluir que com o uso da técnica podemos medir os valores de dS/dT em função da temperatura e verificar a presença de anisotropia neste parâmetro em cristais que apresentam estrutura cristalina não cúbica, com precisão melhor que $5 \times 10^{-7} K^{-1}$. Os resultados se mostraram bastante promissores.

Além dos monocristais, utilizamos a técnica para o estudo de um cristal líquido liotrópico, para o qual determinamos a temperatura de transição de fase nemático cilíndrico para a fase isotrópica, e medimos a variação do índice de refração com a temperatura para as diferentes orientações, determinando o parâmetro de ordem ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$) para a fase nemática.

Capítulo 2 – O coeficiente térmico do Caminho Óptico

O coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) é o parâmetro que descreve a variação da fase da frente de onda da luz ao passar por um meio submetido à variação térmica. O dS/dT é um dos parâmetros mais importantes para a caracterização de cristais com aplicação em óptica, fornecendo informações sobre o índice de refração, o coeficiente de expansão térmica, a polarizabilidade eletrônica, o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dt) e a anisotropia óptica, a qual é uma propriedade física de interesse na pesquisa em física do estado sólido. O estudo destas propriedades pode auxiliar no desenvolvimento de novos materiais ópticos, à partir de cristais modificados, procurando otimizar as propriedades já conhecidas [10].

Em materiais ópticos sujeitos a grandes variações de temperatura, como meios ativos para lasers de estado sólido, janelas ópticas, espelhos para telescópios, é importante conhecer o comportamento do dS/dT em função da temperatura, visto que alguns materiais tem sua utilização em um determinado intervalo de temperatura [11,12]. No caso de lasers de estado sólido, por exemplo, é desejável que o meio ativo seja pouco sensível a variações de temperatura (dS/dT baixo). Isto minimiza efeitos como a autofocalização do laser. Por outro lado, dispositivos fotônicos e chaves ópticas requerem materiais com altos valores de dS/dT [13].

Há vários métodos para se medir o dS/dT tal como os interferômetros ópticos[14-16] e espectroscopia de lente térmica (ELT)[17]. Cabe ressaltar, que o dS/dT obtido por diferentes técnicas pode apresentar valores diferentes; isto

ocorre porque, o dS/dT é um parâmetro que depende das propriedades intrínsecas do material como coeficiente de expansão (α), índice de refração (n), coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) etc., porém também depende de como a variação de temperatura (dT) é provocada. Por exemplo, no caso de ser induzida no material por um laser, produzindo calor somente em uma “linha”. O material sofre um aquecimento não uniforme, dependendo do perfil do laser, acarretando o stress-óptico, o qual deve ser incluído no cálculo da variação do caminho óptico [18].

Caso contrário, ou seja, se a variação térmica no cristal for induzida de maneira uniforme, o stress-óptico não existirá, com a condição de este poder expandir-se livremente.

O caminho óptico é definido como a integral de linha do índice de refração [6], ou seja

$$s = \int_c n dl \quad (2.1)$$

onde n é o índice de refração. Num sistema simples, em que um feixe de luz atravessa uma placa de material isotrópico, transparente, de espessura L e índice de refração n uniforme, o caminho óptico é dado por:

$$s = nL \quad (2.2)$$

Quando provocamos uma variação no comprimento do caminho óptico, induzida por um aumento uniforme na temperatura do meio, obtemos o coeficiente térmico do caminho óptico que é obtido derivando o comprimento do caminho óptico s do sistema em relação à temperatura. É relevante ressaltar que tanto o índice de refração do material quanto sua espessura é dependente da temperatura. Para o sistema simples considerado, o coeficiente térmico do

caminho óptico dS/dT é obtido derivando a equação (2.2) em relação a T . Assim obtemos:

$$\frac{ds}{dT} = L \frac{dn}{dT} + n \frac{dL}{dT} \quad (2.3)$$

Dividindo agora a equação (2.3) por L , temos:

$$\frac{1}{L} \frac{ds}{dT} = n \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{dn}{dT} \quad (2.4)$$

definindo, $\frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \frac{ds}{dT}$ e usando o coeficiente de expansão linear α , dado

por $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$, podemos reescrever a equação (2.4) como:

$$\frac{dS}{dT} = n\alpha + \frac{dn}{dT} \quad (2.5)$$

Deste modo, verificamos que a variação no comprimento do caminho óptico, induzida por uma variação térmica do sistema, depende do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica e do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT).

2.1 - O coeficiente de expansão térmica (α)

Quando um material, sólido, líquido ou gasoso, é submetido a uma variação de temperatura, ele sofre uma variação volumar. Esta expansão térmica (ou contração), como podemos chamar, corresponde a uma variação do espaçamento interatômico médio do material. O coeficiente de expansão térmica é um fator de proporcionalidade que mede a razão entre a variação (linear, superficial ou volumétrica) e o comprimento, área ou volume inicial respectivamente, em um dado intervalo de temperatura.

Para materiais isotrópicos o coeficiente de expansão térmica volumétrica α_v é definido por [19]:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \quad (2.6)$$

Da relação termodinâmica [19]:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_V \left(\frac{dT}{dV} \right)_P \left(\frac{dV}{dP} \right)_T = -1 \quad (2.7)$$

e da definição da “constante de compressibilidade” χ [19]:

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (2.8)$$

podemos escrever o coeficiente de expansão térmica α como sendo

$$\alpha_v = \chi \left(\frac{dP}{dT} \right)_V \quad (2.9)$$

A derivada $(dP/dT)_V$ pode ser calculada usando a equação de estado de Mie-Grüneisen[19], $P(T,V) = P(0,V) + \xi(U_D/V)$ onde ξ é o coeficiente de Grüneisen dado por:

$$\xi = -\frac{V}{T} \frac{dT}{dV} \quad (2.10)$$

onde T é a temperatura.

Assim:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_V = \frac{\xi}{V} C_D \quad (2.11)$$

onde C_D é o calor específico a volume constante, que pode ser tomado como o calor específico segundo modelo de Debye. Portanto

$$\alpha_v = \frac{\chi \xi}{V} C_D \quad (2.12)$$

Como a “constante de compressibilidade” χ varia pouco com a temperatura e o coeficiente de Grüneisen é essencialmente constante, o coeficiente de expansão térmica varia do mesmo modo que o calor específico C_D , que é dado por[19]:

$$C_D = \frac{dU_D}{dT} = 9\eta Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.13)$$

Nos limites termodinâmicos para o calor específico C_D , temos que:

$$\begin{aligned} C_D &\sim T^3, & T &\rightarrow 0 \\ C_D &\sim \text{constante}, & T &\gg \Theta_D \end{aligned} \quad (2.14)$$

Conseqüentemente, o coeficiente de expansão térmica

$$\begin{aligned} \alpha_v &\sim T^3, & T &\rightarrow 0 \\ \alpha_v &\sim \text{constante}, & T &\gg \Theta_D \end{aligned} \quad (2.15)$$

No caso dos monocristais, a anisotropia estrutural se reflete no coeficiente de expansão térmica, ou seja, para uma mesma temperatura, o material apresenta diferentes valores para α , dependendo da direção para a qual a expansão térmica é medida. Na figura 1 mostramos o coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para o monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ onde o efeito da anisotropia pode ser claramente observado [20].

Apesar deste efeito, podemos observar que o comportamento de α em função da temperatura para cada direção (ou para cada eixo cristalográfico) apresenta comportamento similar ao esperado para materiais isotrópicos, ou seja, a dependência de α com a temperatura, para cada eixo separadamente, é dominado pelo calor específico.

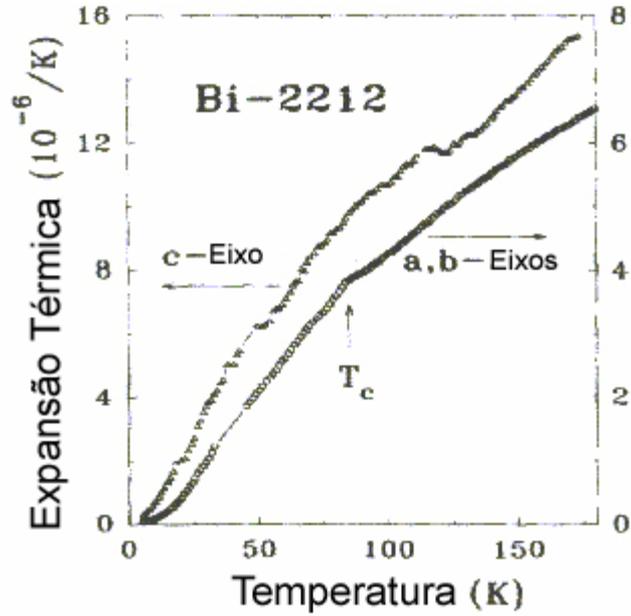


Fig. 1 - Comportamento da expansão térmica $\alpha_i \equiv 1/L_i(\partial L_i/\partial T)$ do $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ paralelo e perpendicular ao plano CuO_2 como em função da temperatura[20].

2.2 – O índice de refração n e a polarizabilidade γ

Em geral, quando a luz passa de um meio isotrópico para outro, é desviada ou refratada. Este fenômeno é consequência do fato que a velocidade de propagação da radiação para os meios é diferente. O exemplo mais comum de refração de uma onda é o desvio da luz visível ao passar do ar para um líquido; como a água.

O índice de refração n é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio, ou seja,

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.16)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e v é a velocidade da luz no meio. O índice de refração ainda pode ser dado em termos da constante dielétrica ϵ e permeabilidade magnética μ por [6].

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} . \quad (2.17)$$

Para materiais dielétricos, isotrópicos e não magnéticos, em que $\mu \approx 1$, podemos reescrever o índice de refração como

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2.18)$$

que é a relação de Maxwell para o índice de refração[6].

Para compreendermos como o índice de refração depende da temperatura estudaremos as relações macroscópicas e microscópicas dos materiais dielétricos, como a polarizabilidade, a susceptibilidade elétrica e suas dependências com o campo elétrico.

Do ponto de vista microscópico, um dielétrico sob a ação de um campo elétrico está sujeito a uma combinação de dois fatores: i) os momentos de dipolo intrínsecos dos constituintes do dielétrico podem ser orientados na direção do campo externo ou seja, esses dipolos sofrem a ação de forças elétricas, o que causa torques que orientam os vetores momento de dipolo na mesma direção e sentido que o do campo externo aplicado, fazendo com que a energia potencial de interação seja minimizada, ou ii) se o material não tem momentos de dipolo intrínsecos, o campo externo pode provocar o surgimento de dipolos elétricos induzidos. Assim, podemos classificar os mecanismos básicos de polarização[21] como:

- Quando o campo externo age sobre a nuvem eletrônica, esta sofre uma distorção em relação ao núcleo o que resulta no aparecimento

de momentos de dipolo induzidos a qual caracteriza a polarização eletrônica;

- Quando átomos de diferentes tipos formam moléculas, normalmente não compartilham seus elétrons simetricamente e as nuvens eletrônicas se deslocam de forma excêntrica em torno dos átomos com maior poder de polarização. Assim os átomos adquirem cargas de polaridades opostas que provocam deslocamentos nas suas posições de equilíbrio. Este deslocamento induzido é chamado de polarização atômica;
- A distribuição assimétrica de cargas entre átomos distintos que constituem as moléculas proporciona o surgimento de momentos de dipolo permanente, mesmo na ausência de campo externo. Quando se aplica um campo macroscópico, tais momentos sofrem a ação de um torque que tendem a orientá-los na direção do campo. Isto gera uma polarização macroscópica o que podemos chamar de polarização de orientação ou polarizabilidade dipolar;
- Diferente dos tipos anteriores, onde a polarização decorre de cargas ligadas localmente aos átomos, moléculas ou nas estruturas de sólidos ou líquidos, usualmente podem existir portadores de carga que podem migrar de um ponto a outro dentro do material. Quando tais portadores são impedidos de se moverem por ficarem presos na estrutura do material, nas interfaces, ou mesmo por não conseguirem livremente se descarregarem ou serem substituídos nos eletrodos, temos o surgimento de cargas espaciais que provocam uma distorção do campo médio macroscópico

aumentando a capacitância do material, como por exemplo, nos capacitores. Tal distorção é chamada de polarização interfacial.

Os mecanismos de polarização descritos acima (caracterizados pela polarizabilidade eletrônica γ_e , polarizabilidade atômica γ_a , polarizabilidade dipolar γ_d e polarizabilidade interfacial γ_i) estão representados na figura 2:

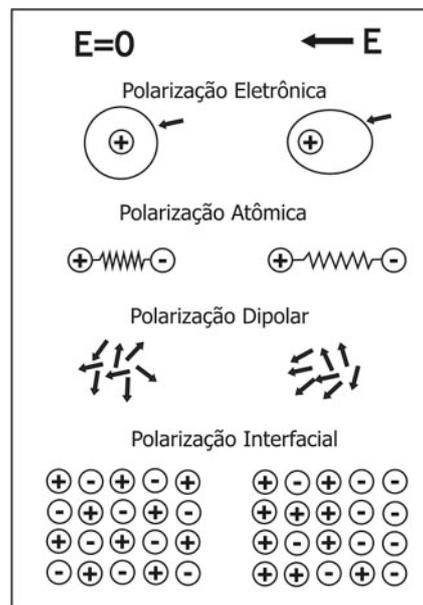


Fig. 2 - Mecanismos de polarização [21]

Como cada mecanismo descrito atua de forma independente, podemos definir a polarizabilidade total do meio material como a soma dos parâmetros, denominada de polarizabilidade molecular induzida média do meio γ , onde:

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_a + \gamma_d + \gamma_s \quad (2.19)$$

Quando um campo elétrico \vec{E} é aplicado a um meio dielétrico, tornando-o polarizado, a polarização elétrica \vec{P} (momento de dipolo por unidade de volume) é dada por[22]:

$$\vec{P} = \eta \vec{E} \quad (2.20)$$

onde o fator η é chamado de susceptibilidade dielétrica. A susceptibilidade dielétrica η esta relacionada com a constante dielétrica ε por:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\eta \quad (2.21)$$

O vetor polarização elétrica também pode ser definido como:

$$\vec{P} = N\vec{p} \quad (2.22)$$

onde N é o número de moléculas por unidade de volume e \vec{p} é o momento de dipolo.

Consideremos que \vec{p} , estabelecido sob influência de um campo \vec{E} é proporcional ao campo interno \vec{E}' do material que para um material dielétrico, isotrópico e uniforme é dado por [22]:

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \quad (2.23)$$

Assim, o momento de dipolo p pode ser escrito como

$$\vec{p} = \gamma\vec{E}' \quad (2.24)$$

onde γ é a polarizabilidade do material na qual pode ser entendida como uma resposta do meio ao campo aplicado.

Deste modo, a polarização total resulta em:

$$\vec{P} = N\vec{p} = N\gamma\vec{E}' = N\gamma\left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}\right) \quad (2.25)$$

Utilizando a igualdade $\vec{P} = \eta\vec{E}$, obtemos uma expressão explícita para a susceptibilidade dielétrica do meio (parâmetro macroscópico) e a polarizabilidade γ (parâmetro microscópico), tal que:

$$\eta = \frac{N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3}N\gamma} \quad (2.26)$$

Expressando (2.26) em termos da constante dielétrica através da relação (2.21), obtemos:

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma} \quad (2.27)$$

Reescrevendo γ em termos da constante dielétrica e do número de moléculas da amostra, temos:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \quad (2.28)$$

Esta relação é conhecida como equação de Clausius-Mossoti [22], pois Mossoti (em 1850), e Clausius (em 1879) estabeleceram a mesma relação independentemente onde, para qualquer material, $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ deveria ser proporcional à densidade deste. Utilizando a relação de Maxwell para o índice de refração $\varepsilon = n^2$ e a equação de Clausius-Mossoti, Lorentz e Lorenz, mostraram independentemente (1880 e 1881, respectivamente) que a polarizabilidade média γ é relacionada com o índice de refração n , esta relação é conhecida como fórmula de Lorentz-Lorenz, e é dada por[22]:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (2.29)$$

Para estimar os momentos de dipolo induzidos consideremos um modelo simples de cargas (elétrons e íons) ligadas harmonicamente. Cada elétron com carga e está ligada sob ação de uma força restauradora

$$\vec{F} = -m\omega_0^2 \vec{r} \quad (2.30)$$

onde m é a massa do elétron e ω_0 a freqüência da oscilação em torno do equilíbrio. Agora, sob ação de um campo elétrico \vec{E} , a carga é deslocada da sua posição de equilíbrio em \vec{r} , onde:

$$m\omega_0^2\vec{r} = e\vec{E} \quad (2.31)$$

Conseqüentemente, o momento de dipolo induzido é:

$$\vec{p} = e\vec{r} = \frac{e^2}{m\omega_0^2}\vec{E} \quad (2.32)$$

Comparando as equações (2.24) e (2.32) obtemos a polarizabilidade $\gamma = e^2/m\omega_0^2$. Se em cada porção da matéria houver um conjunto de elétrons com cargas e_j , massas m_j e freqüências de oscilação ω_j , então a polarizabilidade média γ será :

$$\gamma = \sum_j \frac{e_j^2}{m_j\omega_j^2} \quad (2.33)$$

Este resultado não mostra uma dependência explícita com a temperatura e como primeira aproximação poderia ser considerado constante, no entanto com o aumento da temperatura a distância interatômica varia (devido a expansão térmica) e, conseqüentemente, as forças de interação, o que pode resultar em uma posição de equilíbrio da nuvem eletrônica (ν) diferente para cada temperatura, resultando numa dependência da polarizabilidade eletrônica.

Izumitami e Toratani [14] mostraram esta dependência da polarizabilidade eletrônica e conseqüentemente da temperatura para vários sistemas vítreos. Este resultado é dominante em materiais não-polares. Ao contrário, nos materiais polares, como o HCl e H₂O, que são polarizadas pela orientação parcial de dipolos permanentes (polarização dipolar ou de orientação), a possibilidade de

que a agitação térmica das moléculas possa modificar a polarizabilidade destes dipolos exige uma análise mais detalhada.

Considere um conjunto de momentos de dipolo permanente p_0 , na ausência de um campo externo, a agitação térmica faz com que a orientação espacial das moléculas seja aleatória, resultando num momento de dipolo médio nulo. Sob ação de um campo elétrico, há um alinhamento dos dipolos ao longo deste, numa configuração de menor energia, resultando num momento de dipolo induzido médio. Então, a hamiltoniana da molécula é dada por[22]:

$$H = H_0 - \vec{p}_0 \cdot \vec{E} \quad (2.34)$$

onde H_0 é uma função das coordenadas “internas” da molécula. Usando o fator de Boltzman $f(H) = e^{-H/kT}$ o valor médio do momento de dipolo na direção do campo aplicado (tomado como eixo z), é dado por[22] :

$$\langle p \rangle = \frac{\int d^3 p \int d^3 x (ez) f(H)}{\int d^3 p \int d^3 x f(H)} \quad (2.35)$$

o qual pode ser escrito como:

$$\langle p_{mol} \rangle = \frac{\int p_0 \cos \theta \exp\left(\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}\right) d\Omega} \quad (2.36)$$

Resolvendo as integrais sobre todas as variáveis, verificamos que somente a componente de p_0 paralela ao campo é diferente de zero. Em geral, o termo $(\vec{p}_0 \vec{E}/kT) \ll 1$ (exceto para baixas temperaturas) em comparação com a unidade, podemos expandir as exponenciais obtendo[22]:

$$\langle p_{mol} \rangle \approx \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{kT} E \quad (2.37)$$

Podemos verificar que a polarização dipolar é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, o campo externo deve superar a oposição da agitação térmica.

Em geral, as polarizações induzidas (eletrônica, atômica) e a de orientação estão presentes, e a forma da polarização média é:

$$\gamma \approx \sum_j \frac{e_j^2}{m_j \omega_j^2} + \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{kT} \quad (2.38)$$

Na qual podemos observar dependência entre a polarizabilidade e a temperatura. Embora, este modelo não apresente uma dependência explícita do índice de refração com a temperatura para moléculas não-polares, é importante lembrar que a polarizabilidade também é função da densidade do meio material, a qual é dependente da temperatura.

O índice de refração também apresenta uma dependência com a frequência do campo externo aplicado, fenômeno conhecido como *dispersão*. Para entendermos melhor este fenômeno é necessário realizar um estudo da teoria atômica da matéria. Embora, haja outra forma mais simples de estudo, o eletromagnetismo clássico.

Considerando uma molécula não-polar sujeita a um campo elétrico \vec{E} , os elétrons e núcleos podem sofrer um deslocamento de suas posições de equilíbrio, gerando um momento de dipolo. A soma de todos os momentos de dipolo é essencialmente o vetor polarização \vec{P} , discutido anteriormente.

Para determinarmos a dependência da polarização e do índice de refração sobre a frequência do campo \vec{E} devemos primeiro encontrar o deslocamento \vec{r} de cada partícula carregada de sua posição de equilíbrio. Assumindo que cada elétron está submetido à força de Lorentz, dada por:

$$\vec{F} = e \left(\vec{E}' + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B}' \right) \quad (2.39)$$

onde e é a carga do elétron, \vec{v} é sua velocidade e \vec{B} o campo magnético. Como a velocidade do elétron é pequena em relação à velocidade c da luz, o campo magnético na equação (2.39) pode ser desprezado. Fazendo uma aproximação, podemos assumir que o elétron tem uma força restauradora quase-elástica dada por:

$$\vec{Q} = -q \vec{r} \quad (2.40)$$

Deste modo, se m for a massa do elétron, sua equação de movimento é:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + q \vec{r} = e \vec{E}' \quad (2.41)$$

Assumindo ω sendo a frequência angular do campo aplicado, temos:

$$\vec{E}' = \vec{E}_0' \cdot \exp(i\omega t) \quad (2.42)$$

e tomando como solução tentativa da equação (2.41):

$$\vec{r} = \vec{r}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.43)$$

Obtemos, finalmente:

$$\vec{r} = \frac{e \vec{E}'}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.44)$$

Onde $\omega_0 = (q/m)^{1/2}$ é chamada de ressonância ou frequência de absorção.

Analisando a equação (2.44), podemos afirmar que o elétron oscila com a frequência do campo externo. Cada elétron contribui para a polarização com um momento $\vec{p} = e \vec{r}$. Além desta, existem também as contribuições do núcleo, desde que sua massa seja muito grande em comparação com a massa do elétron, na

qual pode ser desprezada em primeira aproximação. Assim, a polarização total

\vec{P} é dada por:

$$\vec{P} = N \vec{p} = Ne \vec{r} = N \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \vec{E}' \quad (2.45)$$

Das equações (2.25) e (2.45) temos que:

$$N\gamma = N \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.46)$$

que expressa a “densidade de polarizabilidade” em termos de parâmetros atômicos. Para demonstrarmos que γ não é uma constante é conveniente introduzir uma constante dielétrica dependente da frequência $\varepsilon(\omega)$ definida pela relação de Maxwell como $\varepsilon = n^2$, onde n é o índice de refração, uma função $n(\omega)$ de ω . A constante dielétrica tem, então, o valor $\varepsilon(0) = n^2(0)$, o qual corresponde, de acordo com a equação (2.28), ao valor limite $N\gamma(0)$ que é encontrado a partir da equação (2.46),

$$N\gamma(0) = N \frac{e^2}{m\omega_0^2} \quad (2.47)$$

Para o caso $\omega \neq 0$, a função $N\gamma(\omega)$ está, de acordo com a equação (2.46), crescendo monotonicamente com ω , mas apresenta um valor infinito (ponto de ressonância) em $\omega = \omega_0$. Substituindo a equação (2.46) em (2.29) encontramos, finalmente, a dependência explícita do índice de refração com a frequência, dada por:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.48)$$

Além da polarizabilidade total γ , outra quantidade chamada de refatividade molar (A) é freqüentemente usada. Tal quantidade é definida como:

$$A = \frac{4\pi}{3} N_m \gamma \quad (2.49)$$

onde $N_m = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de moléculas por mol de uma substância, isto é, o número de Avogrado. Sendo W o peso molecular, ρ a densidade, p a pressão e T a temperatura absoluta, o volume molar é definido:

$$\frac{Nm}{N} = \frac{W}{\rho} = \frac{RT}{p} \quad (2.50)$$

Substituindo a equação (2.50) em (2.49), reescrevemos a refatividade molar como sendo:

$$A = \frac{W}{\rho} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{RT}{p} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (2.51)$$

2.3 - O coeficiente térmico do índice de refração dn/dT

O conceito de invariância do índice de refração, introduzido por Gladstone [23] para gases e estendido para líquidos e sólidos por Lorentz e Lorenz (1880) postula a existência de uma relação linear entre o volume V do meio e o índice de refração, que pode ser escrita usando a eq.(2.51), como[23]:

$$A = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.52)$$

Na qual a refratividade molar A é considerada independente da temperatura. No entanto, como vimos na seção anterior a polarizabilidade, ou a refratividade molar, pode apresentar uma dependência com a temperatura.

Assim a mudança do índice de refração com a temperatura é controlada por dois fatores: primeiro, o volume do meio muda com a temperatura, normalmente aumentando com o aumento da temperatura, o que causa uma diminuição no número de espécies polarizáveis por unidade de volume acarretando no decréscimo do índice de refração e segundo a polarizabilidade individual, normalmente, aumenta com a temperatura resultando num aumento do índice de refração [24].

Tais argumentos podem ser examinados através da derivada do índice de refração da equação de Lorentz-Lorenz (2.52), conforme Prod'Homme[23].

$$n^2 = \frac{V + 2A}{V - A} \quad (2.53)$$

Diferenciando temos,

$$2n \, dn = \frac{3V \, dA - 3A \, dV}{(V - A)^2} = \frac{3AV}{(V - A)^2} \left[\frac{dA}{A} - \frac{dV}{V} \right] \quad (2.54)$$

Expressando o fator $3AV/(V - A)^2$ da equação (2.54) em termos de n ficamos com:

$$\frac{3AV}{(V - A)^2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \quad (2.55)$$

Agora, substituindo (2.55) em (2.54), temos:

$$2n \, dn = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \left[\frac{dA}{A} - \frac{dV}{V} \right] \quad (2.56)$$

Derivando a equação (2.56) em relação a temperatura T , obtemos:

$$\frac{dn}{dT} = \left[\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \right] \left[\frac{1}{A} \frac{dA}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right] \quad (2.57)$$

Nesta equação podemos introduzir o coeficiente de temperatura da expansão volumétrica $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ e o coeficiente da variação da refratividade

$\varphi = \frac{1}{A} \frac{dA}{dT}$, lembrando que a polarização é proporcional a refratividade podemos

reescrever $\varphi = \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dT}$. Assim, a eq. (2.57) fica:

$$\frac{dn}{dT} = \left[\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \right] (\varphi - \beta) \quad (2.58)$$

onde o coeficiente térmico do índice de refração é dominado pelo coeficiente térmico da polarizabilidade e pelo coeficiente de expansão térmica.

Podemos enumerar dois casos envolvendo o coeficiente térmico do índice de refração:

- Se o $dn/dT \ll 0$, o coeficiente $\beta \gg \varphi$. Este caso ocorre em substâncias como cristais iônicos, líquidos, fluoreto de lítio (LiF), cristal de quartzo, vidros orgânicos, metacrilatos, poliestirene etc. que possuem ligações mais fracas entre os átomos[25].
- Se o $dn/dT \gg 0$, o coeficiente $\beta \ll \varphi$. Este caso ocorre em substâncias com forte ligação entre seus constituintes tendo em função disto a expansão volumétrica baixa. Como exemplo podemos citar cristais covalentes, vidros óxidos (silicatos, aluminatos), fosfatos etc[25].

A partir do parâmetro termo-óptico “ dn/dT ” do meio podemos estudar o comportamento da micro-estrutura, o efeito da composição do material e de

outras propriedades em termos da expansão volumétrica e da polarização. Quando mudamos a composição de uma amostra poderá ocorrer uma minimização do coeficiente de temperatura “dn/dT”. Conseqüentemente, haverá uma diminuição dos valores do “dS/dT”, pois o coeficiente térmico do índice de refração é um dos parâmetros que compõem a equação do “dS/dT”.

A dependência do índice de refração com a temperatura (dn/dT) de materiais transparentes é de considerável interesse, especialmente com a ampla variedade de aplicações ópticas, como exemplo podemos citar os vidros não térmicos usados para alta resolução de lentes fotográficas e as janelas de laser. E no intuito de se determinar as aberrações térmicas destes materiais é necessário conhecer o valor de seu dn/dT.

2. 4 – Óptica dos Cristais

2.4.1 Estudo do Tensor dielétrico de um Meio Anisotrópico

No estudo dos cristais devemos levar em conta o fato da anisotropia. Consideremos nos nossos estudos um meio homogêneo, não-condutor ($\sigma = 0$), e magneticamente isotrópico, mas que permita anisotropia elétrica, ou seja, meios materiais cujas excitações elétricas dependam da direção do campo elétrico. Assim a relação entre o vetor deslocamento elétrico \vec{D} e o campo elétrico \vec{E} é dado por:

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_{xx} E_x + \varepsilon_{xy} E_y + \varepsilon_{xz} E_z \\ D_y &= \varepsilon_{yx} E_x + \varepsilon_{yy} E_y + \varepsilon_{yz} E_z \\ D_z &= \varepsilon_{zx} E_x + \varepsilon_{zy} E_y + \varepsilon_{zz} E_z \end{aligned} \tag{2.59}$$

As nove quantidades $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy} \dots$ são constantes do meio e constituem o tensor dielétrico; reescrevendo a equação (2.59), temos:

$$D_k = \sum_l \varepsilon_{kl} E_l \quad (2.60)$$

onde k ou l equivale por um dos índices x, y e z.

Substituindo (2.60) nas equações de densidade de energia magnética e elétrica, ou seja, $\omega_e = \frac{1}{8\pi} \vec{E} \cdot \vec{D}$ e $\omega_m = \frac{1}{8\pi} \vec{B} \cdot \vec{H}$, obtemos conseqüentemente:

$$\omega_e = \frac{1}{8\pi} \sum_{kl} E_k \varepsilon_{kl} E_l \quad (2.61)$$

$$\omega_m = \frac{1}{8\pi} \mu \vec{H}^2 \quad (2.62)$$

Quando multiplicamos a primeira equação de Maxwell, $\left(\nabla_x \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} \right)$ [6] por \vec{E} e a segunda, $\left(\nabla_x \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \right)$ [6], por \vec{H} e fazendo a diferença temos:

$$\vec{E} \cdot \nabla_x \vec{H} - \vec{H} \cdot \nabla_x \vec{E} - \frac{1}{c} \left(\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = 0 \quad (2.63)$$

usando a identidade $(\vec{E} \cdot \nabla_x \vec{H} - \vec{H} \cdot \nabla_x \vec{E} = -\nabla \cdot (\vec{E} \times \vec{H}))$ [6]:

$$-c \nabla \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) = \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.64)$$

$$-c \nabla \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) = \sum_{kl} E_k \varepsilon_{kl} \frac{\partial E_l}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\mu |\vec{H}|^2) \quad (2.65)$$

Dividindo ambos os lados da equação (2.65) por 4π , o termo da direita representa a taxa de mudança da ω_m por unidade de volume, mas o 1º termo não representa a taxa de mudança da densidade de energia elétrica, a menos que:

$$\frac{1}{4\pi} \sum_{kl} \varepsilon_{kl} \frac{\partial E_l}{\partial t} E_k = \frac{d\omega_e}{dt} = \frac{1}{8\pi} \sum_{kl} \varepsilon_{kl} \left(E_k \frac{\partial E_l}{\partial t} + E_l \frac{\partial E_k}{\partial t} \right) \quad (2.66)$$

ou seja

$$\sum_{kl} \varepsilon_{kl} \left(E_k \frac{\partial E_l}{\partial t} - \frac{\partial E_k}{\partial t} E_l \right) = 0 \quad (2.67)$$

Se mudarmos k por l ou vice-versa no segundo termo, conseqüentemente, não há alteração na equação (2.67). Deste modo:

$$\sum_{kl} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{lk}) E_k E_l = 0 \quad (2.68)$$

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk} \quad (2.69)$$

Segue, então, que o tensor dielétrico deve ser simétrico. A condição (2.69) é suficiente para assegurar a validade da equação (2.66), e assim obtermos o teorema da energia na forma diferencial:

$$-\nabla \cdot \vec{S} = \frac{d\omega}{dt} \quad (2.70)$$

$$\text{e } \omega = \omega_e + \omega_m$$

na qual \vec{S} é o vetor de Poynting.

Devido a simetria do tensor ε é possível reduzir a expressão para a ω_e numa forma que somente os quadrados das componentes dos campos, e não os produtos deles, aparecem. Quando consideramos um espaço x, y, z, a superfície de segundo grau é:

$$\varepsilon_{xx} x^2 + \varepsilon_{yy} y^2 + \varepsilon_{zz} z^2 + 2\varepsilon_{yz} yz + 2\varepsilon_{xz} xz + 2\varepsilon_{xy} xy = \text{const.} \quad (2.71)$$

O lado esquerdo da equação (2.71) deve ser positivo e de forma quadrática, pois quando x, y, z são substituídos por componentes de \vec{E} a expressão se torna $8\pi\omega_e$, sendo ω_e positivo para qualquer valor do campo elétrico. Assim podemos concluir que a fórmula (2.71) se parece com uma

elipsóide. Esta pode ser transformada em eixos principais; contendo em si um sistema de coordenadas fixo no cristal:

$$\varepsilon_x x^2 + \varepsilon_y y^2 + \varepsilon_z z^2 = \text{const.} \quad (2.72)$$

Neste sistema de eixos dielétricos principais, as equações materiais e a expressão para a energia dielétrica se tornam:

$$D_x = \varepsilon_x E_x, \quad D_y = \varepsilon_y E_y, \quad D_z = \varepsilon_z E_z, \quad (2.73)$$

$$\omega_e = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{D_x^2}{\varepsilon_x} + \frac{D_y^2}{\varepsilon_y} + \frac{D_z^2}{\varepsilon_z} \right) \quad (2.74)$$

onde $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ são denominados de constantes dielétricas principais.

Observamos, então, que os vetores \vec{D} e \vec{E} tem diferentes direções, a menos que, \vec{E} coincida com uma das direções do eixo principal ou que as constantes dielétricas principais sejam todas iguais. No caso de materiais isotrópicos a constante dielétrica não é uma constante do material, mas depende da freqüência, assim num meio anisotrópico as seis componentes ε_{kl} do tensor dielétrico também variam com a freqüência. Como um resultado imediato não somente os valores das constantes dielétricas principais variam, mas também as direções dos eixos principais. Este fenômeno é conhecido como *dispersão dos eixos*. E acontece principalmente em cristais no qual a simetria da estrutura não determina um tripleto ortogonal de direções, ou seja, em sistemas monoclinico e triclinico[6]. Se tivermos somente ondas monocromáticas podemos desprezar a dispersão; deste modo as quantidades ε_{kl} dependem somente do meio material.

2.4.2 A Estrutura de uma Onda Plana Monocromática em um Meio Anisotrópico

Considerando uma onda monocromática de frequência angular $\omega = 2\pi\nu$ propagando-se com velocidade c/n na direção da onda-normal unitária \vec{s} , os vetores \vec{E} , \vec{D} , \vec{H} e \vec{B} terão numa notação complexa $\exp\left[i\omega\left(\frac{n}{c}(\vec{r}\cdot\vec{s})-t\right)\right]$.

Uma vez introduzido a velocidade de fase c/n introduziremos também a velocidade do raio (velocidade do movimento de uma onda de luz ao longo do raio, em contraste com a velocidade do movimento de uma frente de onda na direção da normal à onda), logo, num meio anisotrópico a energia é propagada com velocidade diferente e numa outra direção daquela da onda normal.

Como num campo oscilatório a operação $\frac{\partial}{\partial t}$ é equivalente à multiplicação por $-i\omega$, enquanto a operação $\frac{\partial}{\partial x}$ é equivalente à multiplicação por $i\omega n s_x / c$. Em particular,

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -i\omega \vec{E} \quad \nabla_x \vec{E} = i\omega \frac{n}{c} s_x \vec{E} \quad (2.75)$$

Para uma região sem corrente as equações de Maxwell se tornam:

$$n s_x \vec{H} = -\vec{D} \quad n s_x \vec{E} = \mu \vec{H} \quad (2.76)$$

onde a relação $\vec{B} = \mu \vec{H}$ foi usada. Rearranjando os termos a equação se torna:

$$\vec{D} = -\frac{n^2}{\mu} s_x (s_x \vec{E}) = \frac{n^2}{\mu} \vec{E}_\perp \quad (2.77)$$

A figura 3 mostra as direções dos vetores \vec{H} , \vec{B} , \vec{E} , \vec{D} , \vec{s} e \vec{t} (vetor unitário na direção do raio vetor \vec{S} e perpendicular a \vec{E} e \vec{D}).

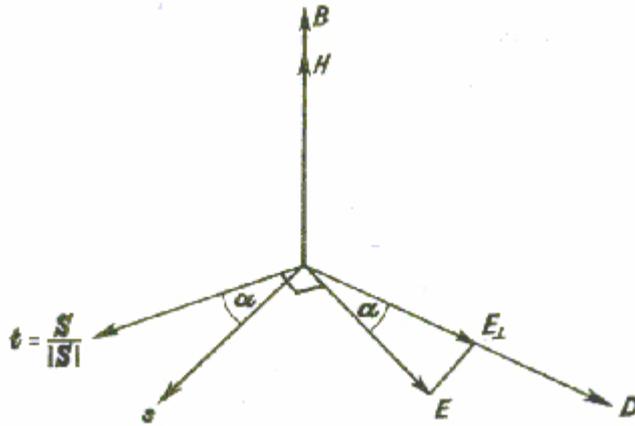


Fig. 3 - Direções da onda normal, dos vetores de campo e do fluxo de energia num meio anisotrópico eletricamente.

Uma conclusão importante é que num cristal a energia não é em geral propagada na direção da onda normal. E também que os teoremas das densidades de energias elétrica e magnética permanecem válidos. Além disso, esses teoremas são iguais a $n(\vec{E} \times \vec{H}) \cdot \vec{s} / 8\pi$, deste modo a densidade de energia total é:

$$\omega = \frac{n}{c} \vec{S} \cdot \vec{s} \quad (2.78)$$

Devemos distinguir entre a velocidade de fase e a velocidade de transporte de energia. A primeira está na direção do vetor \vec{s} e sua magnitude é definida por:

$$v_p = \frac{c}{n} \quad (2.79)$$

e a última está na mesma direção que o vetor de Poynting \vec{S} , ou seja, na mesma direção que o vetor \vec{t} . De acordo com (2.70) isto é dado por:

$$v_r = \frac{\vec{S}}{\omega} \quad (2.80)$$

Das equações (2.78), (2.79) e (2.80).

$$v_p = v_r t.s = v_r \cos \alpha \quad (2.81)$$

onde a velocidade de fase é a projeção da velocidade de raio na direção da normal a onda.

Conhecendo-se \vec{E} e \vec{D} podemos calcular o índice de refração n e a normal a onda \vec{s} .

$$n^2 = \frac{\mu \vec{D}}{E_{\perp}} = \frac{\mu \vec{D}^2}{(\vec{E} \cdot \vec{D})} \quad (2.82)$$

e o vetor \vec{s} é expressado por:

$$\vec{s} = \frac{\vec{E} - E_{\perp}}{|\vec{E} - E_{\perp}|} = \frac{\vec{D}^2 \vec{E} - (\vec{E} \cdot \vec{D}) \vec{D}}{\sqrt{D} \left[E^2 \vec{D} - (\vec{E} \cdot \vec{D})^2 \right]} \quad (2.83)$$

Por analogia podemos encontrar o índice do raio [6]:

$$n_r^2 = \frac{\mu(\vec{E} \cdot \vec{D})}{E^2} \quad (2.84)$$

A fórmula que resulta na mudança de \vec{E} e \vec{D} em (2.83) é:

$$-\vec{t} = \frac{E^2 \vec{D} - (\vec{E} \cdot \vec{D}) \vec{E}}{\sqrt{E} \left[E^2 \vec{D}^2 - (\vec{E} \cdot \vec{D}) \right]} \quad (2.85)$$

As equações (2.83) e (2.85) se reduzem a 0/0 quando \vec{E} e \vec{D} coincidem, ou seja, quando \vec{E} está na direção de um dos eixos principais do cristal.

Outro parâmetro importante no qual podemos determinar em função de \vec{E} e \vec{D} é o vetor de Poynting. Sabendo que $\omega = 2\omega_e$ e usando relações anteriores, temos:

$$\vec{S} = v_r \omega = \frac{c}{n_r} \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{4\pi} = \frac{c}{4\pi \sqrt{\mu}} \vec{E} \sqrt{\vec{E} \cdot \vec{D}} \quad (2.86)$$

2.4.3 A Fórmula de Fresnel para a Propagação da Luz em Cristais

Usando um sistema de eixos de coordenadas que coincida com os eixos dielétricos principais. As relações (2.59) reduzem-se a forma (2.73) e substituindo para \vec{D} em (2.77), logo:

$$\mu\epsilon_k E_k = n^2 \left[E_k - s_k (\vec{E} \cdot \vec{s}) \right] \quad (k = x, y, z) \quad (2.87)$$

A equação (2.87) é satisfeita para valores não nulos das componentes de \vec{E} se e somente se o determinante associado desaparece. Isto implica que uma certa relação deve ser satisfeita pelo índice de refração, o vetor \vec{s} e as constantes dielétricas principais. De (2.87):

$$E_k = \frac{n^2 s_k (\vec{E} \cdot \vec{s})}{n^2 - \mu\epsilon_k} \quad (2.88)$$

Rearranjando a equação acima, isto é, multiplicando por s_k e somando o resultado as três equações e dividindo a expressão resultante por $\vec{E} \cdot \vec{s}$ obtemos:

$$\frac{s_x^2}{n^2 - \mu\epsilon_x} + \frac{s_y^2}{n^2 - \mu\epsilon_y} + \frac{s_z^2}{n^2 - \mu\epsilon_z} = \frac{1}{n^2} \quad (2.89)$$

Multiplicando ambos os lados de (2.89) por n^2 e subtraindo $s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = 1$. Multiplicamos ainda o resultado por $-n^2$, temos:

$$\frac{s_x^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\mu\epsilon_x}} + \frac{s_y^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\mu\epsilon_y}} + \frac{s_z^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\mu\epsilon_z}} = 0 \quad (2.90)$$

Definindo as três velocidades de propagação:

$$v_x = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_x}}, \quad v_y = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_y}}, \quad v_z = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_z}} \quad (2.91)$$

Quando a expressão (2.79) é usada para v_p , (2.88) e (2.90) ficam:

$$E_k = \frac{v_k^2}{v_k^2 - v_p^2} s_k (\vec{E} \cdot \vec{s}) \quad (k = x, y, z) \quad (2.92)$$

$$\frac{s_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{s_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{s_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0 \quad (2.93)$$

Assim, podemos dizer que as equações (2.89), (2.90) e (2.93) são as formas da equação de Fresnel de ondas normais. Como (2.93) é uma função quadrática, então toda direção \vec{s} corresponde a duas velocidades de fase v_p ; com cada um destes valores, (2.92) pode ser resolvido para $E_x : E_y : E_z$ as correspondentes componentes envolvendo \vec{D} pode ser obtido de (2.73), desta maneira as componentes são reais e, conseqüentemente, os campos \vec{E} e \vec{D} são linearmente polarizados. Com estas considerações concluímos que a estrutura de um meio anisotrópico permite duas ondas planas monocromáticas possuindo duas polarizações lineares e duas velocidades diferentes a se propagarem em qualquer direção.

2.4.4 Representação Geométrica da Anisotropia do Índice de Refração – A Indicatriz

Os cristais de sistemas tetragonal e hexagonal são chamados de cristais uniaxiais e estes têm dois índices de refração dependendo do comprimento de onda. Sua mudança com a direção de propagação da luz é observada pela indicatriz uniaxial (figura geométrica tridimensional da variação dos índices de refração de um cristal para as ondas de luz em suas direções de vibração)[26] que pode possuir indicatrizes positiva e negativa. No caso da

indicatriz positiva, temos a forma de um esferóide de revolução alongado na direção dos pólos de tal modo que seus semi-eixos maior e menor são proporcionais, respectivamente aos índices refrativos máximos e mínimos. Direção denominada de eixo óptico, a qual é paralela ao eixo cristalográfico c .

A figura 04 representa as indicatrizes positiva e negativa para os cristais uniaxiais.

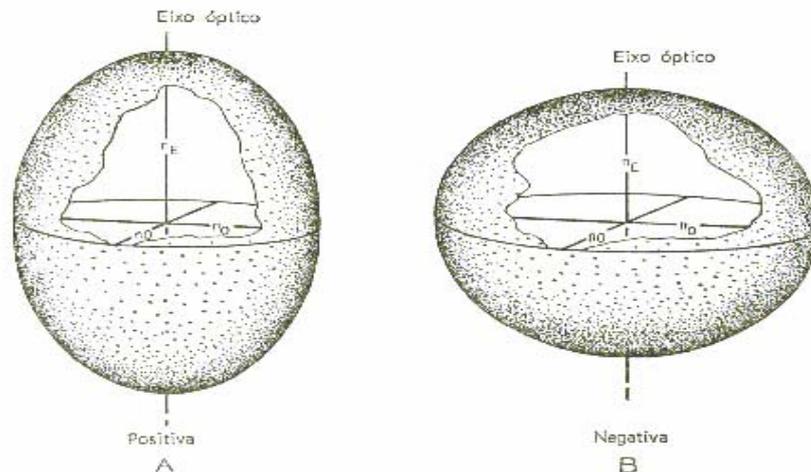


Fig. 4 - Fig. 4A esferóide de revolução alongado onde os semi-eixos maior e menor são proporcionais, respectivamente, aos índices de refração máximo e mínimo de um cristal uniaxial positivo. Fig. 4B esferóide de revolução achatado nos pólos – indicatriz negativa[26].

Considerando uma luz não polarizada que incida normalmente sobre um cristal cortado no eixo óptico, ela atravessa o meio sem sofrer refração e sem se tornar polarizada. Denominam-se ondas ordinárias as que vibram perpendiculares ao eixo óptico e seu índice de refração é designado por n_o , as

outras ondas que vibram em um plano incluindo o eixo óptico, o cristal tem índices refrativos que dependem da direção de vibração das ondas. Estas ondas são chamadas de extraordinárias e seu índice é n_E .

No caso das ondas que vibram na seção principal e que percorrem uma direção ao acaso há um índice de refração entre o n_o e n_E chamado de n'_E . Na figura 4A temos $n_E > n_o$ e na figura 4B $n_E < n_o$. Quando n_E se aproxima de n_o , a indicatriz tende a forma de uma esfera, e igualando-se os dois o cristal é isotrópico.

A orientação óptica dos cristais uniaxiais é relevante no estudo da anisotropia, dependendo de como um monocristal é cortado podemos verificar a presença ou não do fenômeno da anisotropia para cada eixo cristalográfico, entraremos em mais detalhes quando formos estudar as amostras deste trabalho. Uma representação das indicatrizes da amostra de quartzo está representada na figura 5.

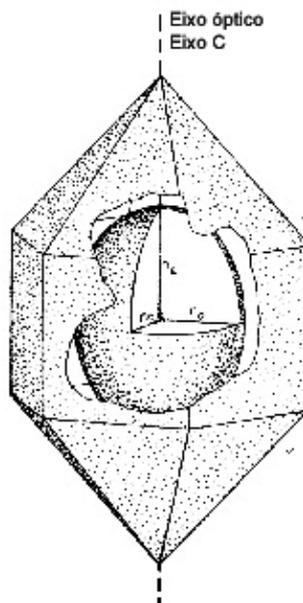


Fig. 5 - Cristal uniaxial positivo (quartzo) mostrando a orientação da indicatriz.

Na figura 6 temos as seções principais de uma indicatriz uniaxial positiva para a qual $n_o = 1,5$ e $n_E = 2,0$. A luz incidente da figura 6 A é separada em duas componentes nos quais as ondas de luz vibram em planos perpendiculares entre si. As ondas de luz em uma componente vibram na seção principal e percorrem o cristal na direção da normal a onda, ON. Nesta componente as frentes de onda têm uma velocidade c/n_E .

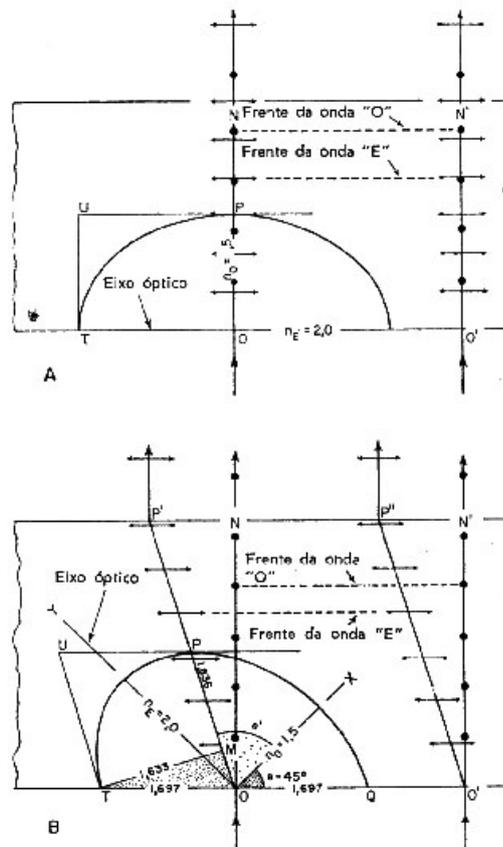


Fig. 6 - Seções principais de uma indicatriz uniaxial positiva mostrando as relações entre os raios e as normais às ondas.

A. Luz não polarizada incidente normalmente sobre uma seção de um cristal uniaxial positivo. Corte paralelo ao eixo óptico.

B. A mesma condição que o caso anterior, entretanto a seção está inclinada em relação ao eixo óptico.

Para a outra componente, ordinário, as ondas vibram perpendicular a seção principal e paralela a um raio da seção equatorial. E suas frentes de onda viajam a uma velocidade c/n_o .

Definimos, então, a equação para a indicatriz uniaxial em coordenadas cartesianas.

$$\frac{x^2 + z^2}{(n_o)^2} + \frac{y^2}{(n_E)^2} = 1 \quad (2.92)$$

e a equação para a elipse em uma seção principal

$$\frac{x^2}{(n_o)^2} + \frac{y^2}{(n_E)^2} = 1 \quad (2.94)$$

onde x e y são as coordenadas para qualquer ponto na elipse; por convenção, x é medido em uma direção normal ao eixo óptico e y paralelamente a este. Definido então a equação da elipse para os cristais anisotrópicos podemos perceber que temos dois índices de refração n_o e n_e que são perpendiculares entre si. No caso dos cristais líquidos que tem em sua estrutura micelas na forma de cilindros podemos aproximar nossos cálculos para a equação da elipse. E, para cada direção do cristal, podemos fazer uma analogia com o sistema isotrópico, ou seja, as dependências térmicas para o índice de refração, caminho óptico, coeficiente térmico do caminho óptico etc. realizados para o caso isotrópico são válidos para cada direção do cristal líquido liotrópico e cristais uniaxiais.

Capítulo 3 – Interferometria Óptica

No ano de 1670, Christian Huygens demonstrou as leis de reflexão e refração por meio de uma teoria ondulatória. Entretanto, esta teoria não explicava a origem das cores, e sua teoria foi duramente criticada por Newton [27].

Somente no início do século XIX, as descobertas de Thomas Young (1773-1829) e Augustin Jean Fresnel (1774-1862) levaram a aceitação da teoria ondulatória da luz. Em 1801, Young enunciou o princípio de interferência e a explicação para as cores nos filmes finos. Entretanto, somente em 1827 as experiências de Young e Fresnel demonstraram a existência de fenômenos ópticos aos quais a teoria corpuscular não se adequava, estabelecendo definitivamente a natureza ondulatória da luz [27].

Desde então a interferometria óptica se mostrou uma ferramenta muito útil em diversas áreas da pesquisa científica, desde a astronomia à própria óptica. Daquele tempo até os dias atuais as técnicas de interferometria tiveram várias aplicações entre elas a determinação de propriedades físicas de materiais transparentes, o coeficiente de expansão α , o índice de refração n , o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), ou ainda o $dn/d\lambda$ (coeficiente do comprimento de onda do índice de refração)[28], parâmetros físicos importantes no estudo deste trabalho e que justificam a aplicação desta técnica.

3.1 - Princípio da superposição

A interferometria óptica é baseada no princípio de superposição de dois ou mais feixes ópticos em uma determinada região do espaço. Esta superposição proporciona uma intensidade de radiação cujas características dependem das intensidades, polarizações, frequências e fases dos feixes que geram a interferência. Quando as ondas que consideradas são ondas em um líquido, o deslocamento de um ponto da superfície é o deslocamento vertical desse ponto, acima e abaixo do nível a que o mesmo se encontrava. Considerando ondas sonoras, o deslocamento se refere ao excesso ou à deficiência de pressão no ponto considerado. No caso de ondas eletromagnéticas, como a luz, o deslocamento se refere à intensidade de campo elétrico ou magnético[28].

3.2 - Interferência de duas ondas monocromáticas

A intensidade I de uma onda monocromática é definida como uma quantidade de energia a qual cruza, numa unidade de tempo, uma unidade de área perpendicular à direção do fluxo de energia. Para uma onda plana, temos

$$I = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \langle \vec{E}^2 \rangle \quad (3.1)$$

Se duas monocromáticas \vec{E}_1 e \vec{E}_2 são superpostas no mesmo ponto P. O campo elétrico total em P é:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2, \quad (3.2)$$

tal que

$$\vec{E}^2 = \vec{E}_1^2 + \vec{E}_2^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \quad (3.3)$$

Assim, a intensidade total no ponto P é:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \quad (3.4)$$

onde

$$I_1 = \langle \vec{E}_1^2 \rangle, \quad I_2 = \langle \vec{E}_2^2 \rangle \quad (3.5)$$

Definindo a diferença de fase δ como:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot \Delta s \quad (3.6)$$

(em que $\Delta s = n \cdot l$ é chamado de “optical path length difference”); onde Δs é a diferença entre o caminho óptico para as duas ondas de suas fontes até o ponto P, e λ_0 é o comprimento de onda no vácuo.

Temos, então, que a intensidade apresenta máximos quando

$$\begin{cases} I_{\max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \\ |\delta| = 0, 2\pi, 4\pi, \dots \end{cases} \quad (3.7)$$

e mínimos

$$\begin{cases} I_{\min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \\ |\delta| = \pi, 3\pi, \dots \end{cases} \quad (3.8)$$

No caso particular, quando $I_1 = I_2$, a equação (3.4) se reduz a:

$$I = 2I_1(1 + \cos \delta) = 4I_1 \cos^2 \frac{\delta}{2} \quad (3.9)$$

3.3 – Interferência de dois feixes em uma placa paralela

Vamos considerar que uma placa paralela de material transparente, isotrópica e com índice de refração homogêneo seja iluminada por um feixe de luz monocromático S (fig.07).

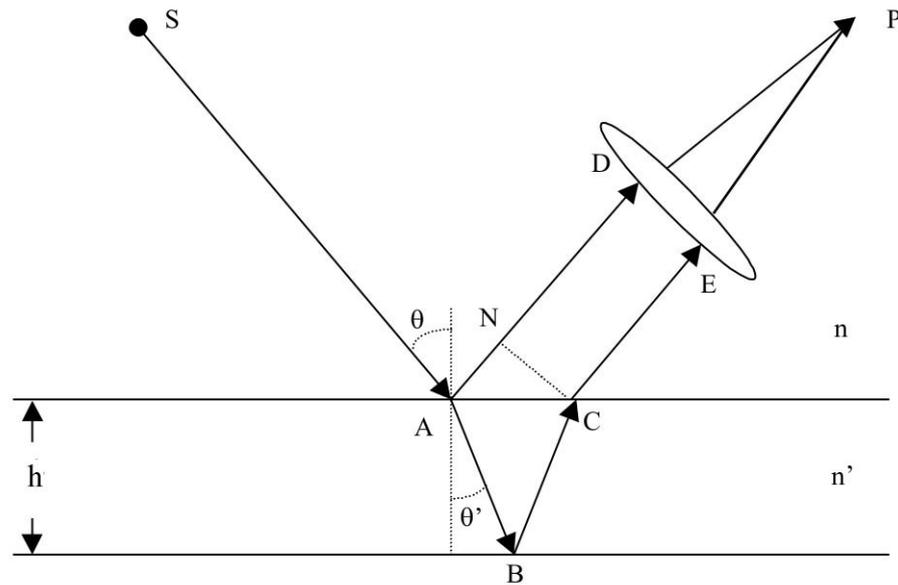


Fig. 7 - Placa plano paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão e a formação de franjas de interferência em um ponto P.

A diferença de caminho óptico da figura acima é dada por:

$$\Delta\delta = n'(AB + BC) - nAN \quad (3.10)$$

onde n' e n são os índices de refração da placa e da vizinhança (do meio), respectivamente. Sendo h a espessura da placa, θ o ângulo de incidência e θ' o de refração, temos

$$AB = BC = \frac{h}{\cos\theta'} \quad (3.11)$$

$$AN = AC\sin\theta = 2h \tan\theta' \sin\theta, \quad (3.12)$$

Usando a lei de Snell

$$n' \sin\theta' = n \sin\theta \quad (3.13)$$

Assim, a diferença de caminho óptico é dada por:

$$\Delta\delta = 2n'h \cos\theta' \quad (3.14)$$

e a correspondente diferença de fase é:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} n' h \cos \theta' \quad (3.15)$$

A intensidade no padrão das franjas varia de acordo com a equação (3.4), ou seja, para o caso particular de máximos de intensidade, temos:

$$2n' h \cos \theta' \pm \frac{\lambda_0}{2} = m\lambda_0, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.16)$$

e para os mínimos de intensidade

$$2n' h \cos \theta' \pm \frac{\lambda_0}{2} = m\lambda_0, \quad m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \quad (3.17)$$

No qual o termo $\lambda_0/2$ representa a mudança de fase na reflexão da primeira superfície.

3.4 - Interferência de múltiplos feixes

Ao estudarmos a interferência entre múltiplos feixes, podemos considerar um feixe de luz monocromático que incide numa placa transparente com um ângulo θ , disto observamos múltiplas reflexões nas superfícies da placa; o resultado é, então, uma série de feixes com amplitudes diminuindo. Caso estes feixes que emergem de cada superfície da placa apresentarem diferença de fase num ponto P, teremos interferência.

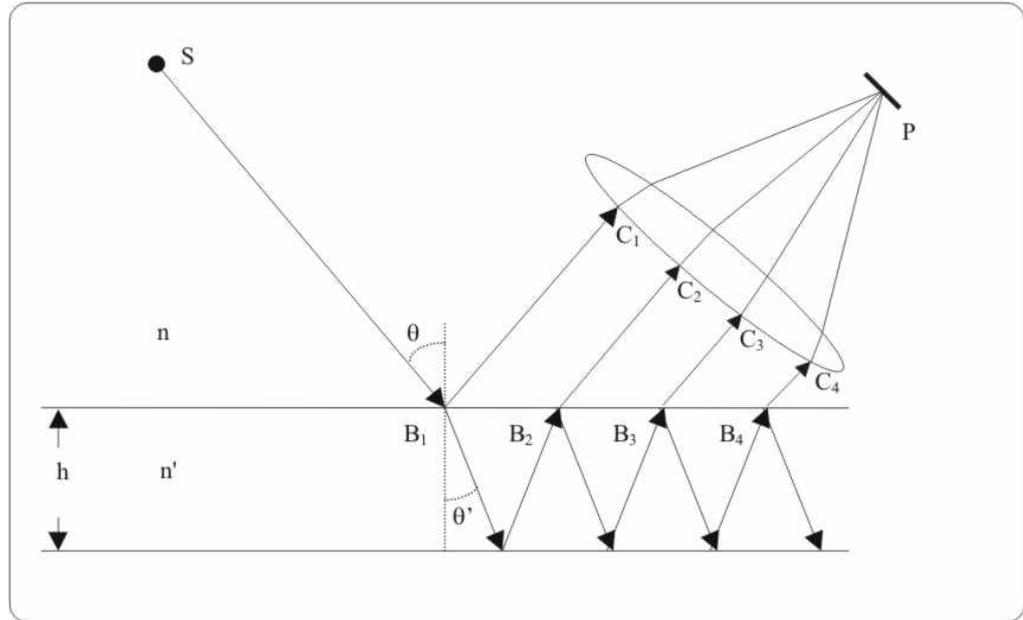


Fig. 8 - Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão de múltiplos feixes: as franjas de interferência são formadas no ponto P.

Para uma onda monocromática se propagando do ar para a placa, assumindo que r seja o coeficiente de reflexão (razão da amplitude refletida e incidente), e t o coeficiente de transmissão (razão da amplitude transmitida e amplitude incidente) e r' , t' os coeficientes correspondentes a onda se propagando da placa para o ar; as amplitudes complexas das ondas refletidas da placa são:

$$rA^{(i)}, tt'r'A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^3A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{(2p-3)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (3.18)$$

onde p é o número de reflexões.

Similarmente, as amplitudes complexas das ondas transmitidas através da placa são:

$$tt'A^{(i)}, tt'r'^2A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^4A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{2(p-1)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (3.19)$$

Assim, para cada componente polarizada, temos que:

$$tt' = T, \quad r^2 = r'^2 = R \quad (3.20)$$

onde R e T são respectivamente a refletividade e transmissividade das superfícies da placa, relacionadas por:

$$R + T = 1. \quad (3.21)$$

Se as primeiras p ondas refletidas são superpostas, a amplitude $A^{(r)}(p)$ do vetor campo elétrico da luz refletida é dado pela expressão:

$$\begin{aligned} A^{(r)}(p) &= \{r + tt' r' e^{i\delta} (1 + r'^2 e^{i\delta} + \dots + r'^{2(p-2)} e^{i(p-2)\delta})\} A^{(i)} \\ &= \left\{ r + \left(\frac{1 - r'^{2(p-1)} e^{i(p-1)\delta}}{1 - r'^2 e^{i\delta}} \right) tt' r' e^{i\delta} \right\} A^{(i)} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Se a placa for suficientemente longa, o número de ondas refletidas p é grande. Tomando o limite $p \rightarrow \infty$, obtemos:

$$A^{(r)} \equiv A^{(r)}(\infty) = - \frac{r' \{1 - (r'^2 + tt') e^{i\delta}\}}{1 - r'^2 e^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (3.23)$$

Das equações (3.20) e (3.21), temos:

$$A^{(r)} = \frac{(1 - e^{i\delta}) \sqrt{R}}{1 - R e^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (3.24)$$

Como a intensidade de luz refletida é dada por $I^{(r)} = A^{(r)} \cdot A^{(r)*}$, temos que

$$I^{(r)} = \frac{(2 - 2 \cos \delta) R}{1 + R^2 - 2R \cos \delta} I^{(i)} = \frac{4R \sin^2 \frac{\delta}{2}}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)} \quad (3.25)$$

onde $I^{(i)} = A^{(i)} \cdot A^{(i)*}$. A equação (3.25), conhecida como fórmula de Airy, ainda pode ser escrita como[6] :

$$I^{(r)} = \frac{F \sin^2 \frac{\delta}{2}}{1 + F \sin^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)}, \quad (3.26)$$

onde o parâmetro F chamado de coeficiente de Finesse é dado por:

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2}. \quad (3.27)$$

e ainda define-se a Finesse como:

$$\mathcal{F} = \frac{\pi}{2} \sqrt{F} \quad (3.28)$$

onde R, para uma incidência perpendicular, pode ser escrito em termos de n e n' como:

$$R = \left(\frac{n' - n}{n' + n} \right)^2 \quad (3.29)$$

Na figura 9 podemos verificar que, embora as intensidades se apresentem de maneira diferente para as equações (3.4) (feixes com intensidades diferentes), equação (3.9) (feixes com intensidades iguais) e (3.25) (intensidade para múltiplos feixes), a posição dos máximos e mínimos, com relação à fase, é constante.

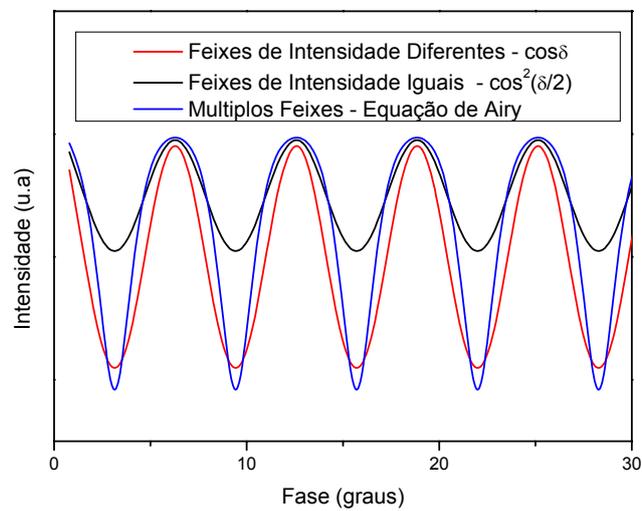


Fig. 9- Interferência de dois feixes de intensidades diferentes, feixes de intensidades iguais e múltiplos feixes.

3.5 - Interferência óptica em cristais uniaxiais

Na nossa técnica interferométrica fizemos o uso de amostras de cristais uniaxiais e de cristal líquido onde pudemos estudar a anisotropia óptica nos parâmetros termo-ópticos para os diferentes eixos cristalográficos. Primeiramente vamos classificar os cristais uniaxiais de acordo com as suas propriedades ópticas :

Grupo I – Esse grupo de cristais são chamados de cúbicos, pois seus três eixos ópticos são ortogonais e iguais. Sendo suas direções equivalentes, elas então coincidem com o eixo dielétrico principal, ou seja, são opticamente isotrópicos.

Grupo II – Nos cristais deste grupo os sistemas são trigonais, tetragonais ou hexagonais, ou seja, possuem três, quatro ou seis eixos simétricos no plano e um perpendicular distinto. Se este último eixo é tomado como sendo o eixo z, temos que $\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$ ($a=b \neq c$). Tais cristais são chamados de opticamente uniaxiais.

Grupo III – Os cristais são pertencentes ao sistema ortorrômbico, monoclinico e triclinico no qual duas direções equivalentes não podem ser escolhidas. Aqui $\varepsilon_x \neq \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$ ($a \neq b \neq c$) e as direções dos eixos dielétricos podem ou não ser determinadas pela simetria (Tabela 2) sendo portanto dependentes do comprimento de onda. Tais cristais são chamados de opticamente biaxiais.

Tabela 2 – Classificação óptica dos cristais

Tipo de Cristal	Eixos Dielétricos		Classificação Óptica
Triclínico	CCC		Biaxial
Monoclínico	CCF		Biaxial
Ortorrômbico	FFF		Biaxial
Trigonal	FRR		Uniaxial
Tetragonal			
Hexagonal			
Cúbico	RRR		Isotrópico

C= Eixo dependente de λ , F = Eixo Fixo na direção, R = Eixo de rotação livre ou indeterminado.

Quando um feixe de luz de polarização arbitrária incide em um cristal anisotrópico, este feixe é decomposto em dois feixes que se propagam no cristal com velocidades e polarização diferentes, definidos pelas propriedades de cada eixo do cristal. Isto leva a comprimentos de caminho óptico diferentes para cada um dos feixes. Na figura 10 temos a representação de um feixe de luz não polarizado que incide sobre uma placa de cristal uniaxial, de espessura h ; podemos observar que o feixe E_1 , que incide na primeira superfície da placa, é decomposto em dois feixes de luz, E_2 e E_3 , os quais se propagam no interior da placa.

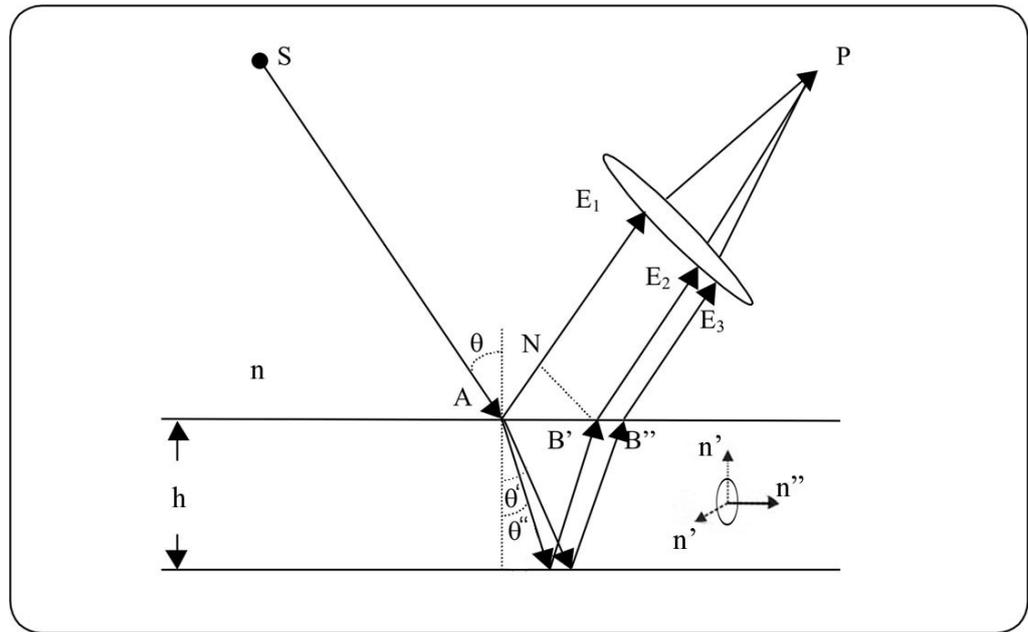


Fig. 10 – Placa de cristal uniaxial ilustrando a decomposição de feixes: a interferência ocorre no ponto P.

A reflexão dos feixes da segunda superfície do cristal interfere-se no ponto P com o feixe E_1 , refletido na primeira superfície. Temos então que a diferença de fase entre E_1 e E_2 está relacionada pela equação:

$$\delta_{12} = \frac{4\pi}{\lambda} n' h \quad (3.30)$$

Já a diferença de fase entre E_1 e E_3 é dada por:

$$\delta_{13} = \frac{4\pi}{\lambda} n'' h \quad (3.31)$$

na qual n' e n'' são os índices de refração dos eixos do cristal.

Devido ao princípio de superposição, a intensidade que teremos no ponto P não será aquela dada por (3.4), mas sim pela soma das intensidades de E_1 e E_2 , e E_1 e E_3 , ou seja:

$$I = I_{12} + I_{13} \quad (3.32)$$

na qual I_{12} e I_{13} são, respectivamente, dadas por:

$$I_{12} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta_{12} \quad (3.33)$$

$$I_{13} = I_1'' + I_3 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_3} \cos \delta_{13} \quad (3.34)$$

na qual I_1' e I_1'' são as intensidades correspondente as componentes de E_1 na direção de n' e n'' , respectivamente. Substituindo (3.33) e (3.34) em (3.32) obtemos:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta_{12} + 2\sqrt{I_1 \cdot I_3} \cos \delta_{13} \quad (3.35)$$

na qual $I_1 = I_1' + I_1''$.

Lembrando que neste modelo não foi considerado as interferências entre os feixes E_2 e E_3 que são de menor intensidade em relação as interferências citadas.

Considerando uma simulação computacional da intensidade em cristais uniaxiais, assumimos que a equação (3.34) pode ser reescrita como:

$$I = \cos \delta_{12} + \cos \delta_{13} + cte \quad (3.36)$$

Sabendo que $\cos a + \cos b = 2 \left[\cos \frac{(a-b)}{2} \right] \left[\cos \frac{(a+b)}{2} \right]$, logo:

$$I = 2 \left[\cos \frac{(\delta_{12} - \delta_{13})}{2} \right] \left[\cos \frac{(\delta_{12} + \delta_{13})}{2} \right] + cte \quad (3.37)$$

Também vamos supor que n' e n'' são funções de uma variável termodinâmica X , que pode, por exemplo, ser a temperatura. Então,

$$n' = n_0' + \frac{dn'}{dX} \cdot \Delta X \quad (3.38)$$

e

$$n'' = n_0'' + \frac{dn''}{dX} \cdot \Delta X \quad (3.39)$$

Assim, da eq.(3.30),

$$\delta_{12} = \frac{2\pi}{\lambda} \left(n_0' + \frac{dn'}{dX} \cdot \Delta X \right) 2h \quad (3.40)$$

e da eq.(3.31),

$$\delta_{13} = \frac{2\pi}{\lambda} \left(n_0'' + \frac{dn''}{dX} \cdot \Delta X \right) 2h \quad (3.41)$$

De acordo com a equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, podemos escrever a intensidade como:

$$I = 2 \cos \left[\frac{4\pi h}{\lambda} \left(\frac{n_0' - n_0''}{2} + \frac{\left(\frac{dn'}{dX} - \frac{dn''}{dX} \right)}{2} \cdot \Delta X \right) \right] \cos \left[\frac{4\pi h}{\lambda} \left(\frac{n_0' - n_0''}{2} + \frac{\left(\frac{dn'}{dX} + \frac{dn''}{dX} \right)}{2} \cdot \Delta X \right) \right] \quad (3.42)$$

Na figura 11 mostramos a simulação obtida com a equação (3.42), onde notamos uma modulação nas intensidades causada pela superposição das interferências.

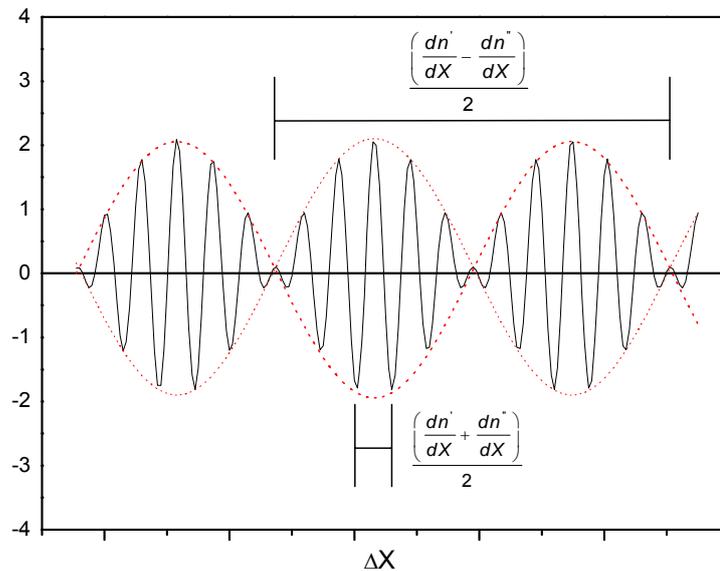


Fig. 11 – Simulação da Intensidade I em um cristal uniaxial; usando a eq.(3.42)

Através deste gráfico podemos obter informações importantes sobre a amostra em estudo, o “efeito de modulação” só aparece se o cristal possui diferentes valores de dn/dT , ou seja, se existir anisotropia neste parâmetro. Além

disso, verificamos, conforme equação (3.42), que o intervalo entre os máximos (ou mínimos) de interferência é proporcional à $\left(\frac{dn'}{dX} + \frac{dn''}{dX}\right)/2$, enquanto o intervalo entre a modulação (curva em vermelho) é proporcional à $\left(\frac{dn'}{dX} - \frac{dn''}{dX}\right)/2$.

A variação da espessura da amostra em relação ao parâmetro X não foi considerada até agora. Como em nosso caso o parâmetro X é a temperatura devemos considerar, além da variação do índice de refração, a expansão térmica da amostra, isto é:

$$h = h_0 + \frac{dh}{dT} \cdot \Delta T = h_0 + \alpha h_0 \cdot \Delta T = h_0(1 + \alpha \Delta T) \quad (3.43)$$

sendo $\alpha = \frac{1}{h_0} \frac{dh}{dT}$, no qual α é o coeficiente de expansão térmica na

direção de propagação do laser, assim:

$$\delta_{12} = \frac{4\pi h_0}{\lambda} \left(n'_0 + \frac{dn'}{dT} \Delta T\right) (1 + \alpha \Delta T) \quad (3.44)$$

$$\delta_{12} = \frac{4\pi h_0}{\lambda} \left(n'_0 + \frac{dn'}{dT} \Delta T + n'_0 \alpha \Delta T + \alpha \frac{dn'}{dT} \Delta T^2\right) \quad (3.45)$$

desprezando o termo de 2ª ordem ($\alpha \frac{dn'}{dT} \Delta T^2$), temos:

$$\delta_{12} \cong \frac{4\pi h_0}{\lambda} \left[n'_0 + \left(n'_0 \alpha + \frac{dn'}{dT} \right) \Delta T \right] \quad (3.46)$$

$$\delta_{12} \cong \frac{4\pi h_0 n'_0}{\lambda} + \frac{4\pi h_0}{\lambda} \frac{dS'}{dT} \Delta T, \quad \text{onde } \frac{dS'}{dT} = n'_0 \alpha + \frac{dn'}{dT} \quad (3.47)$$

Analogamente para o δ_{13} temos:

$$\delta_{13} \cong \frac{4\pi h_0 n''_0}{\lambda} + \frac{4\pi h_0}{\lambda} \frac{dS''}{dT} \Delta T \quad (3.48)$$

e portanto a intensidade no detector será:

$$I = 2 \cos \left[\frac{4\pi h_0}{\lambda} \left(\frac{n_0' - n_0''}{2} + \frac{\left(\frac{dS'}{dT} - \frac{dS''}{dT} \right)}{2} \Delta T \right) \right] \cos \left[\frac{4\pi h}{\lambda} \left(\frac{n_0' + n_0''}{2} + \frac{\left(\frac{dS'}{dT} + \frac{dS''}{dT} \right)}{2} \Delta T \right) \right] \quad (3.49)$$

Assim temos que as diferenças entre máximos ou mínimos da interferência

é proporcional a $\left(\frac{dS'}{dT} + \frac{dS''}{dT} \right) / 2$ e o intervalo da modulação é proporcional a $\left(\frac{dS'}{dT} - \frac{dS''}{dT} \right) / 2$

Sabendo que a intensidade I das franjas de interferência é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico \vec{E} , conforme equação (3.1) e que os feixes de luz que se propagam no cristal terão seu campo elétrico polarizados em sentidos diferentes, dependendo da simetria do sistema.

Desta forma, quando polarizamos a luz incidente na direção de um dos eixos de simetria do cristal, podemos anular a interferência de um dos pares de feixes. Neste caso, a intensidade I será dada somente pela equação (3.4) e o gráfico da intensidade será como na figura 9, não apresentando a modulação das franjas. No capítulo 6 veremos que tal fato pode ser utilizado para determinar o dS/dT dos diferentes eixos do cristal.

No caso do cristal líquido a análise é a mesma, entretanto a amostra de cristal líquido é confinada em uma cubeta de quartzo (amorfo) de modo que a variação da espessura na direção de propagação do feixe é desprezível, assim

em vez de calcularmos o valor do dS/dT estamos na verdade determinando o valor do dn/dT da amostra em questão.

Capítulo 4 – Método Experimental e Medida do dS/dT

No presente capítulo apresentamos a descrição da montagem experimental utilizada neste trabalho e os detalhes para a determinação do dS/dT em função da temperatura.

4.1 - Método experimental

A montagem experimental utilizada neste estudo tem como base a técnica da interferometria óptica por múltiplas reflexões, discutido na seção 3.2, cujo o esquema é mostrado na figura 12.

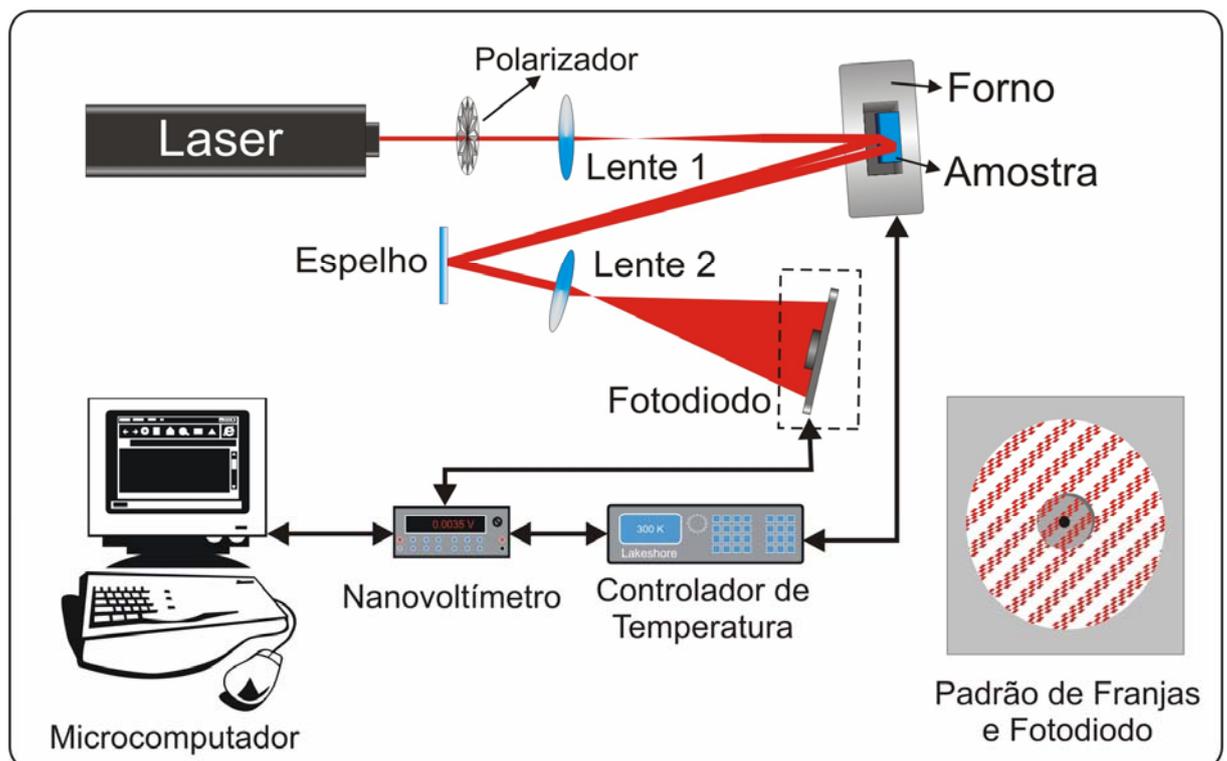


Fig. 12 – Diagrama esquemático da montagem

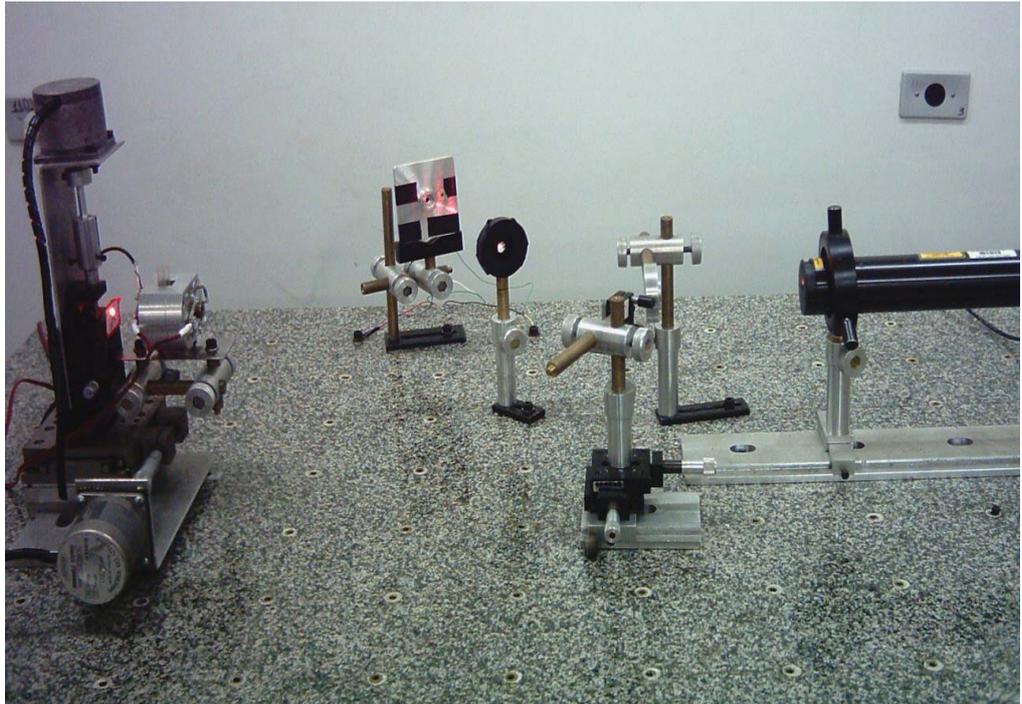


Fig. 13 – Foto da montagem da técnica da interferometria óptica

Nesta montagem utilizamos como fonte de luz um laser de He-Ne ($\lambda=632,8\text{nm}$), não-polarizado, potência de 5mW (Coherent), o feixe laser ao passa pela lente 1, de distância focal 10 cm que é colocada a 15 cm do laser e incide na amostra que está na cavidade do forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30 cm da lente 1, o feixe tem incidência quase perpendicular na amostra ($\theta \approx 0,8^\circ$), de tal modo que a reflexão da primeira superfície do cristal venha interferir com a reflexão da segunda superfície. Deste modo, as duas reflexões são expandidas pela lente 2, de foco de 3cm, até chegar ao fotodiodo.

Quando variamos a temperatura do forno resistivo, conseqüentemente da amostra, a qual é controlada por um controlador de temperatura (Lakeshore Cryonics Inc. – mod.340), utilizando um sensor PT-100, da temperatura ambiente (~25 °C) até 180°C, numa taxa de aquecimento de 1°C/min; ocorre um deslocamento de máximos e mínimos das franjas de interferência, que é detectado pelo fotodiodo. Este por sua vez gera, um sinal que é captado por um nanovoltímetro (Keithley – mod. 2182), e então é enviado ao microcomputador para análise através do programa em linguagem Microsoft Quick BASIC V 4.5.

Para as medidas com luz polarizada, um polarizador (Newport 10GT04 AR-14) é adicionado à montagem entre o laser e a lente 1.

Uma das principais características é que nesta montagem a amostra deve estar bem polida e com suas faces paralelas para que assim possamos ter a presença de franjas de interferência. No caso da amostra de cristal líquido, utilizamos uma cubeta de quartzo QS de 2mm de espessura e a colocamos dentro do forno resistivo, neste caso as franjas de interferência resultam da superposição das ondas refletidas nas paredes da cubeta. Além disso, o interferômetro apresenta grande sensibilidade a vibrações externas como, por exemplo, pessoas circulando no recinto da montagem e ar condicionado ligado; tais vibrações geravam deslocamentos das franjas de interferência, tendo como resultado ruído nas medidas. Também é susceptível a variações de intensidades de luz tanto do dia quanto à do próprio laboratório. Motivos pelos quais realizamos as nossas medidas durante o período da noite ou quando foi possível nos intervalos de tempo no qual não havia fluxo de pessoas no laboratório. Um outro problema a ser solucionado foi o deslocamento de ar próximo ao forno

devido ao aquecimento deste, problema que foi minimizado utilizando uma “blindagem” no forno.

4.2 - As medidas de dS/dT

Para fazermos o ajuste dos máximos e mínimos de intensidade medidos das amostras de monocristal e do cristal líquido liotrópico e, conseqüentemente, determinarmos os valores de dS/dT experimentalmente procedemos da seguinte maneira: primeiramente definimos a diferença de caminho óptico para o sistema descrito acima:

$$\Delta s = 2nL \cos \theta' = m\lambda \quad (4.1)$$

Para um ângulo de incidência pequeno, podemos escrever

$$\Delta s = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad (4.2)$$

Derivando em relação à temperatura T e dividindo por L, temos

$$\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (4.3)$$

onde $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)$ é o coeficiente linear de expansão térmica, na direção

do feixe de laser incidente.

Definindo $\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dS}{dT} \right)$, podemos escrever (4.3) finalmente como:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) = n\alpha + \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (4.4)$$

Percebemos que o valor do dS/dT é proporcional ao índice de refração, ao coeficiente de expansão do material e do dn/dT , ou também, do comprimento de

onda, da espessura e e do dm/dT . Lembrando que a equação (4.4) é válida para materiais isotrópicos, caso contrário, ou seja, materiais anisotrópicos temos que levar em consideração os eixos cristalográficos, veremos isso no item (4.3).

4.3 - O dS/dT em cristais anisotrópicos.

Nas medidas do dS/dT para os cristais anisotrópicos é necessário considerar que estes possuem diferentes valores de dS/dT para os diferentes eixos ópticos do cristal, que dependem do índice de refração e do coeficiente de expansão térmica.

Na figura 14 temos o desenho de duas amostras do mesmo tipo de cristal uniaxial, ou seja, que possui um eixo óptico diferente, onde $a=b \neq c$.

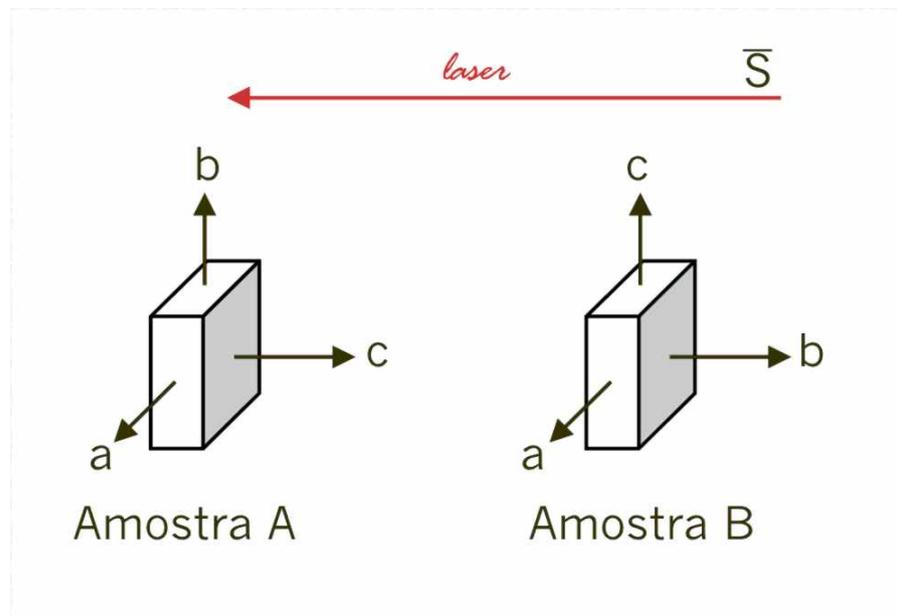


Fig. 14 - Amostra de um cristal uniaxial cortada em diferentes eixos.

A amostra A tem o eixo c perpendicular ao plano de incidência do laser, formado pelos eixos a e b , enquanto na amostra B o eixo b é perpendicular ao

plano de incidência do laser, formado pelos eixos a e c. Considerando que o vetor campo elétrico \vec{E} é perpendicular ao vetor de propagação do laser, o vetor de Poynting \vec{S} . A partir da eq. (4.4) podemos definir o dS/dT para as amostras da seguinte forma:

Amostra A:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{(S//c)} = n_a \alpha_c + \left(\frac{dn}{dT}\right)_a$$

Amostra B:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{(E//a)} = n_a \alpha_a + \left(\frac{dn}{dT}\right)_a \quad \text{e}$$

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{(E//c)} = n_c \alpha_c + \left(\frac{dn}{dT}\right)_c$$

nas quais α_c e α_a são os coeficientes de expansão térmica na direção dos eixos c e a, respectivamente; n_c ($n_c=n_e$) e n_a ($n_a=n_o$) são os índices de refração na direção dos eixos c e a, respectivamente, e $(dn/dT)_a$ e $(dn/dT)_c$ são os coeficientes térmicos do índice de refração dos eixos a e c, respectivamente. Como temos diferentes eixos cristalográficos em um cristal uniaxial, conseqüentemente, há um valor de dS/dT para cada eixo óptico, ou seja, na amostra A, como os eixos a e b são iguais, temos apenas um valor dS/dT e na amostra B, no entanto, há dois valores de dS/dT diferentes devido aos diferentes eixos ópticos.

Capítulo 5 - Amostras medidas

Neste capítulo apresentamos as respectivas características e propriedades das amostras medidas: Monocristal de Quartzo (SiO_2), Fluoreto de Lítio (LiF), SrAlF_5 (SAF) e Cristal Líquido Liotrópico (CLL) e em seguida o processo de polimento dos materiais sólidos.

5.1 Fluoreto de Lítio

As amostras do monocristal de LiF irradiadas com raios γ foram cedidas pelo Prof. Ms. Paulo Toshio Udo (UEM-PR) e foram crescidas pelo método Czochralski modificado[29]. O fluoreto de lítio é um cristal iônico constituído pelos dois primeiros elementos de seus grupos na tabela periódica, sendo o haleto alcalino de menor parâmetro de rede $4,027 \text{ \AA}$ [30]. A sua estrutura é cúbica de face centrada com uma base em dois átomos: o lítio na posição (000) e o flúor na posição (1/2, 1/2, 1/2). No modelo de bandas para sólidos os haletos alcalinos apresentam-se como isolantes. Onde sua banda de condução está separada da banda de valência por uma faixa de energia proibida (“gap”) da ordem de 10 eV. O LiF, em particular, apresenta um gap da ordem de 12,9 eV[31]. Quando um cristal ideal de haleto alcalino é irradiado com radiações de energias maiores que o gap, há a remoção de elétrons da banda de valência para banda de condução. Desde que a banda de valência compõe-se dos elétrons de valência dos íons halogêneos, este efeito corresponde à remoção de um elétron do íon halogêneo. Assim os lugares vazios deixados pelos elétrons na banda de valência são

chamados de buracos. O elétrons e buracos produzidos, sob radiação, vagueiam livremente pelo cristal, podendo ser capturados por defeitos intrínsecos e extrínsecos [32] dando origem aos chamados centros de cor. Estes centros de cor mostram sua presença através de bandas de absorção óptica na região espectral antes normalmente transparente. Em 1974, L.F. Mollenauer e Olson [33] descobriram o grande potencial dos centros de cor dos haletos alcalinos (LiF) como meio ativo de laser, em especial estes centros de cor que vão desde o espectro visível até o infravermelho tem importância em pesquisas da espectroscopia atômica e molecular, comunicação por fibras ópticas, dinâmica química, detecção de poluição, separação isotópica, espectroscopia de compostos de interesse nuclear etc. As nossas amostras de LiF irradiadas com raios γ tiveram a orientação de suas sementes na direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e seu espectro de absorção, foi realizado no espectrofotômetro UV-visível (Intralab DMS 80 série 0634013085) – ver Figura 15 - tendo como pico de absorbância o $\lambda = 457\text{nm}$.

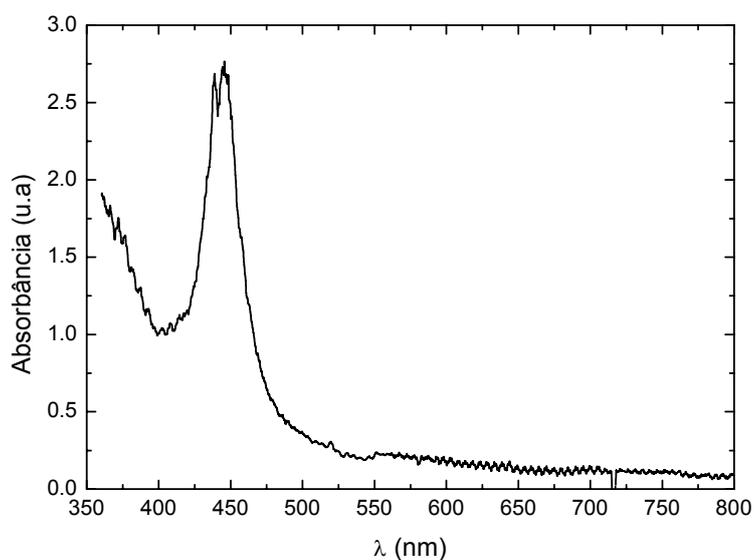


Fig. 15 – Espectro de absorção de amostras de LiF irradiadas com raios γ

As amostras de LiF foram clivadas e seu polimento exigiu os discos de pano usando como solvente o etanol (STRUERS Pan tcc DP AZUL), pois este tipo de cristal absorve água. O tempo médio para seu polimento foi de aproximadamente 2 horas.

5.2 *Monocristal de Quartzo (SiO₂)*

As amostras do monocristal de quartzo que são naturais vieram do estado de Minas Gerais e foram fornecidas pelo Prof. Dr. Mauro L. Baesso do GEF/DFI/UEM. O mineral SiO₂ é frequentemente usado nas aplicações da pesquisa por ser um material óptico birrefringente sendo usado na fabricação de aparelhos eletrônicos, janelas, lentes etc[34]. Uma outra característica encontrada neste cristal é o efeito piezoelétrico. Em temperatura ambiente sua estrutura é trigonal com três moléculas por célula unitária[34]. O SiO₂ foi escolhido como amostra padrão, no nosso trabalho, por ter suas propriedades físicas e térmicas já bem conhecidas na literatura. Tendo sido cortada nos seguintes eixos: c perpendicular à superfície ($\vec{S} \parallel c$) e c paralelo à superfície, ($\vec{E} \parallel c$ ou $\vec{E} \perp c$).

Uma das etapas mais importantes realizadas neste trabalho foi o processo de corte e polimento dos cristais uniaxiais o qual é de grande importância para a nossa técnica interferométrica, pois nesta etapa, além de ser muito delicado o trabalho, é o que nos garante as franjas de interferência. Sendo assim, a amostra deve estar polida, ou seja, sua superfície deve estar isenta de

riscos e buracos, os quais espalham o feixe do laser. E também ter suas faces polidas paralelamente. As amostras do monocristal de quartzo foram cortadas utilizando uma serra de baixa rotação, modelo ISOMET, marca Buehler, cujo disco de corte adiamantado possui espessura de 0,5mm. Por ser um cristal de grande dureza e sensível a riscos o seu polimento e paralelismo é difícil de se obter. Fato que foi observado na prática. Encontramos na literatura métodos de polimento que utilizam como abrasivo pó de SiO_2 [35] que se mostraram ser muito eficientes no polimento, entretanto foi desenvolvido um suporte mecânico (fig.16) de 29,4mm de diâmetro interno e 50,3mm de diâmetro externo na qual acoplamos a amostra na base do raio menor com uma mistura de cera de abelha e breu. Em seguida, ajustávamos o suporte com a planicidade da politriz (Panambra, DPU-10) e prendíamos a rosca superior. Para o polimento foram utilizadas diferentes lixas de diversos grãos ou seja, 100 *mesh*, 240 *mesh*, 320 *mesh*, 400 *mesh*, 600 *mesh*, 800 *mesh*, 1000 *mesh*, 1200 *mesh*, 1500 *mesh* e 2000 *mesh*. Usando água para refrigerar a amostra para que não ocorresse clivagem. A cada troca de lixa o suporte foi girado de 90° , a fim de eliminar os riscos da lixa anterior, e também limpávamos a amostra com acetona para retirar os grãos da lixa precedente. O polimento final foi feito com disco de pano usando pasta de diamante, com os grãos de $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$, respectivamente. Se durante alguma etapa intermediária do processo ocorresse da amostra riscar ou apresentar algum buraco profundo, começávamos o processo, pois a prática nos mostrou se remediássemos gastaríamos um tempo bem mais longo. O paralelismo das amostras foi controlado manualmente durante todo o processo de polimento, sendo a espessura da amostra medida com um micrômetro digital Mitutoyo com precisão de 0,001mm. A condição final de paralelismo da amostra

foi verificada utilizando um laser, onde franjas de interferência devem ser verificadas. Para esta amostra, em questão, levamos em média quatro semanas entre o corte e a etapas de polimento até estar pronta para a medida.

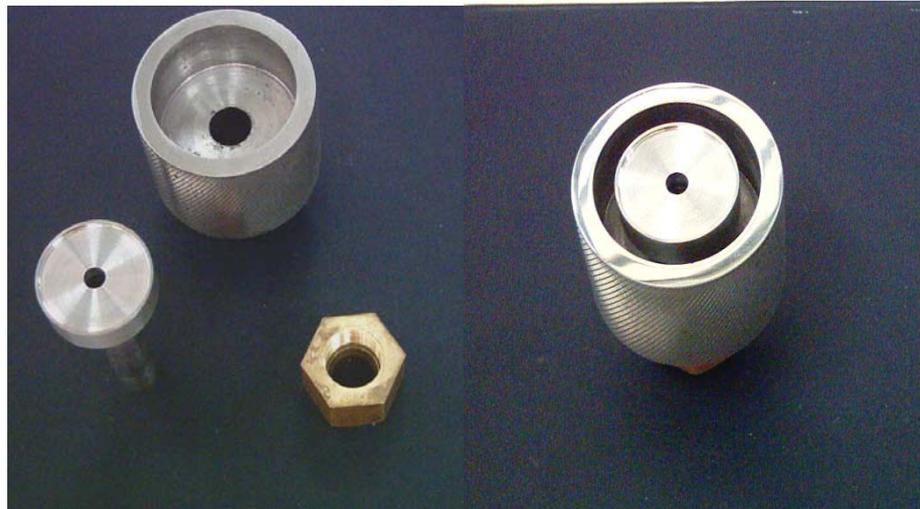


Fig. 16- Suporte metálico usado para o polimento do SiO₂.

5.3 SrAlF₅

As amostras de SrAlF₅ foram fornecidas pelo Prof. Dr. Tomaz Catunda, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) e produzidas no Center of Research and Education in Optics and Lasers, University of Flórida, Orlando. O SrAlF₅ tem uma simetria tetragonal e junto com o cristal LiF é usado na produção do monocristal LiSrAlF₅, tendo como finalidade o uso como meio ativo de lasers fluorídricos[36]. Além disso, possui aplicações em dispositivos eletro-ópticos[36].

O polimento deste cristal que foi cortado com os eixos c perpendicular à superfície ($\vec{S} \parallel c$) e c paralelo à superfície, ($\vec{E} \parallel c$ ou $\vec{E} \perp c$), seguiu o processo de

polimento semelhante ao do SiO_2 , porém com lixas mais finas e discos de pano, e sem usar o suporte metálico construído

5.4 *Cristal Líquido Liotrópico*

As investigações das propriedades ópticas no cristal líquido liotrópico é um dos mais interessantes tópicos de pesquisa, não somente pelo ponto de vista fundamental, mas também pelas aplicações tecnológicas[37]. Mesmo com recente crescimento de interesse nesses cristais líquidos ainda há escassez de dados das propriedades físicas básicas. Os cristais líquidos liotrópicos são formados por misturas de moléculas anfifílicas e um solvente (geralmente água), sob determinadas temperaturas e condições de concentração. A unidade fundamental destes sistemas são micelas anisotrópicas[38]. Além disso, apresenta fases nemáticas, sendo uma delas chamada de fase nemática calamítica (N_c) onde apresenta como característica a anisotropia óptica, sendo assim possui dois índices refração: índice de refração ordinário (n_o) e índice de refração extraordinário (n_e) para as ondas que viajam no meio nemático com polarização perpendicular ou paralelo ao eixo óptico da amostra nemática. Após esta fase temos a fase isotrópica (I). As amostras de cristal líquido liotrópico foram preparadas no Laboratório de Cristal Líquido DFI/UEM [39] e cedidas pelo Prof. Dr. Antonio José Palangana e apresentam os seguintes compostos:

Tabela 3 - Composição da amostra de CLL.

Peso %		
KL (Laurato de Potássio)	DeOH (Decanol)	D ₂ O (água pesada)
25,30	6,24	68,46

Esta amostra foi introduzida numa cubeta de quartzo de 2mm de espessura, e colocada num eletroímã, com intuito de orientar as micelas do cristal líquido liotrópico. O campo magnético é aplicado no plano paralelo à cubeta (Fig.17), em temperatura ambiente, permanecendo por aproximadamente 7horas num campo de intensidade $H = 11,7 \text{ kG}$.

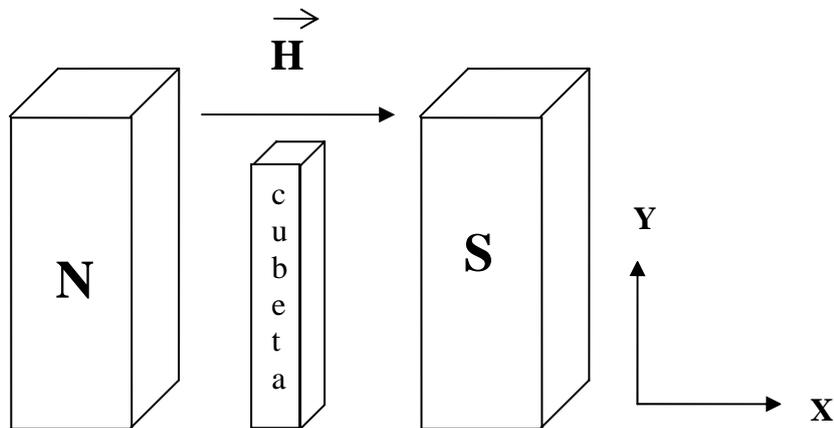


Fig. 17 - O plano x-y da cubeta é definido com o eixo x (y) paralelo a largura (comprimento). O campo aplicado é paralelo ao eixo x.

Um dos objetivos deste trabalho é estudar a anisotropia óptica do diferentes eixos cristalográficos do cristal líquido liotrópico e sua respectiva transição de fase $N_c - I$.

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

6.1 – Medidas do dS/dT em função da temperatura para o LiF .

Na figura 18 apresentamos o interferograma para LiF realizado com laser não polarizado, como podemos observar este interferograma não apresenta nenhum efeito de modulação, como esperado, pois este cristal tem estrutura cúbica e é opticamente isotrópico.

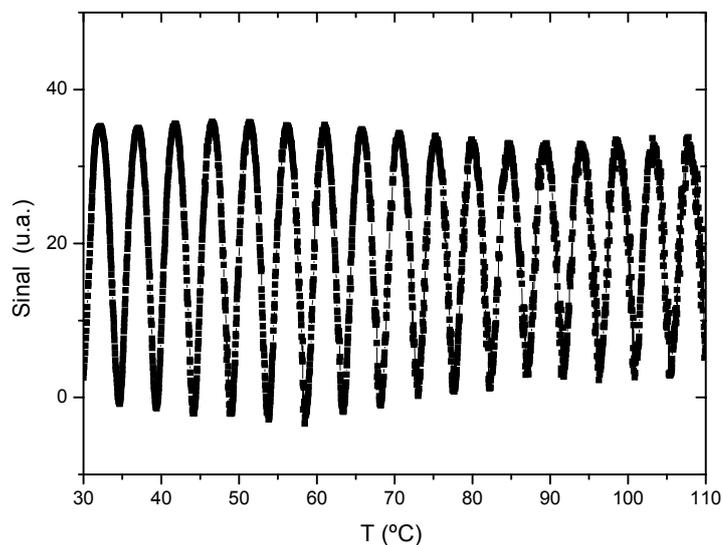


Fig. 18 - Interferograma para o monocristal de LiF, usando laser de He-Ne ($\lambda = 632,8\text{nm}$) não polarizado. Taxa de aquecimento $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Através deste interferograma podemos determinar as temperaturas dos máximos e mínimos de intensidade (m), que pode ser visto na figura 19 (gráfico m vs. temperatura) e, conseqüentemente, calcular $\Delta m / \Delta T \sim dm / dT$.

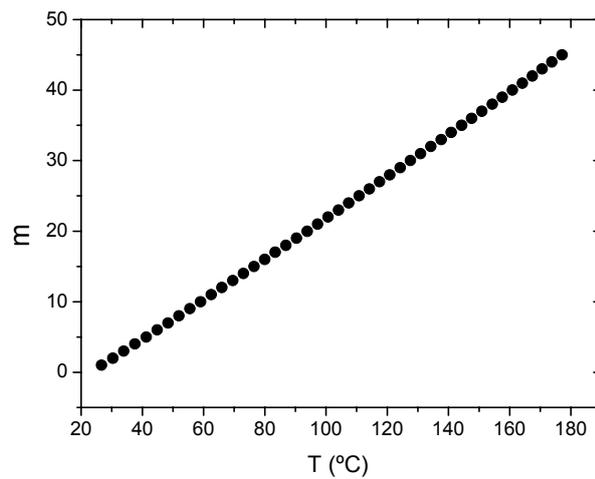


Fig. 19 - Pontos de máximos e mínimos de interferência (m) em função da temperatura para a amostra de LiF.

Uma vez determinado os valores de dm/dT , conhecendo a espessura da amostra ($L = 2,00\text{mm}$) e o comprimento de onda ($\lambda = 632,8\text{nm}$), podemos calcular os valores de dS/dT em função da temperatura através da eq.(4.4), cujo resultado é mostrado na figura 20.

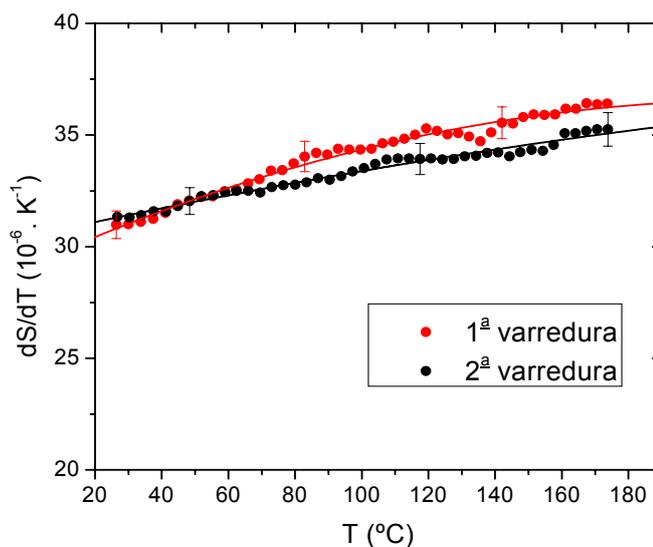


Fig. 20 - Valores de dS/dT em função da temperatura para o LiF no $\lambda=632.8\text{nm}$. As linhas são apenas guias para os olhos.

Para temperatura ambiente o valor de dS/dT obtido foi de $32,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, o que mostra um bom acordo com o calculado usando os valores de n , α e dn/dT encontrados na literatura, veja tabela 3.

Tabela 4: Valores do índice de refração (n), coeficiente de expansão térmico (α) e dn/dT para o LiF em temperatura ambiente, encontrados na literatura. $(dS/dT)_{\text{calc}}$: valor calculado usando dados da literatura, $(dS/dT)_{\text{med}}$: valor obtido pela interferometria.

n	α ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	dn/dT ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	$(dS/dT)_{\text{calc}}$ ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	$(dS/dT)_{\text{med}}$ ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)
1,37 [40]	37,0 [42]	-16,0 [43]	34,7	32,0 ($\pm 0,6$)

Além disto, observamos que o dS/dT aumenta com o aumento de temperatura, este resultado poderia, em princípio, ser atribuído ao comportamento de α , para o qual é esperado um aumento linear nesta região de temperatura, e analisando a eq. (4.4) vemos que dS/dT depende diretamente deste parâmetro.

Entretanto, pela eq.(2.58), vemos que dn/dT é diretamente proporcional a diferença do coeficiente térmico da polarizabilidade e o coeficiente de expansão térmico ($dn/dT \propto (\varphi - 3\alpha)$), ou seja, o aumento de α reduz o valor de dn/dT e conseqüentemente, leva a diminuição de dS/dT .

Assim, para entendermos o comportamento de dS/dT , temos que considerar também a variação de φ com a temperatura. Principalmente em nossas amostras, que foram irradiadas com raios γ , o que provoca a presença de cargas livres e conseqüente formação de centros de cores. Devido a este processo é esperado que a amostra apresente um maior efeito de polarização elétrica, e uma grande contribuição do coeficiente térmico da polarizabilidade ao dS/dT é esperado.

Após o aquecimento até 180°C, observamos que a amostra torna-se mais transparente, devido à eliminação dos centros de cores atribuída aos processos de recombinação[40]. Assim, se o comportamento de φ com a temperatura é o fator dominante para o dS/dT , como sugerido acima, uma nova medida realizada nesta amostra deveria apresentar valores de dS/dT diferentes.

Para verificarmos esta hipótese, fizemos uma segunda varredura, cujo resultado é mostrado na figura 20, na qual foi constatada que o valor

do dS/dT , para temperaturas acima de 70°C , é menor do que na primeira varredura.

Na figura 21, apresentamos o espectro de absorção para o LiF obtido em temperatura ambiente, para a amostra antes do aquecimento e depois de cada varredura na interferometria, no qual podemos ver claramente a redução da banda de absorção ao redor de 450nm , resultado da perda dos centros de cores.

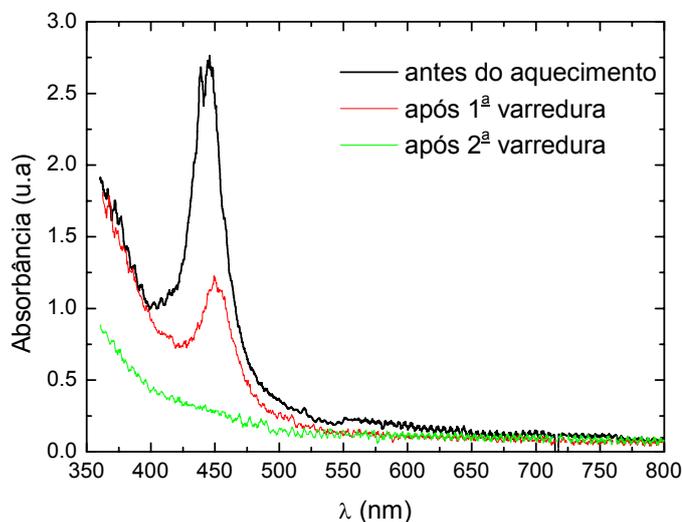


Fig. 21 - Espectros de absorção óptica para o LiF após cada varredura na interferometria

Trocamos então o laser de He-Ne, da montagem da interferometria, por um laser de Argônio, que possui uma linha de emissão em 457nm , que está muito próximo do centro da banda de absorção, como mostrado na figura 21. Os valores de dS/dT obtidos para as duas varreduras são mostrados na figura 22, na qual podemos observar uma diferença maior que a obtida para $\lambda=632,8\text{nm}$, indicando que a dependência de φ com a

temperatura pode ser o efeito dominante no comportamento térmico de dS/dT .

Comportamento semelhante foi observado para o vidro Aluminato de Cálcio no intervalo de temperatura entre ambiente e 180°C , para o qual α permanece praticamente constante e o aumento de dS/dT reflete a dependência de φ com a temperatura [10].

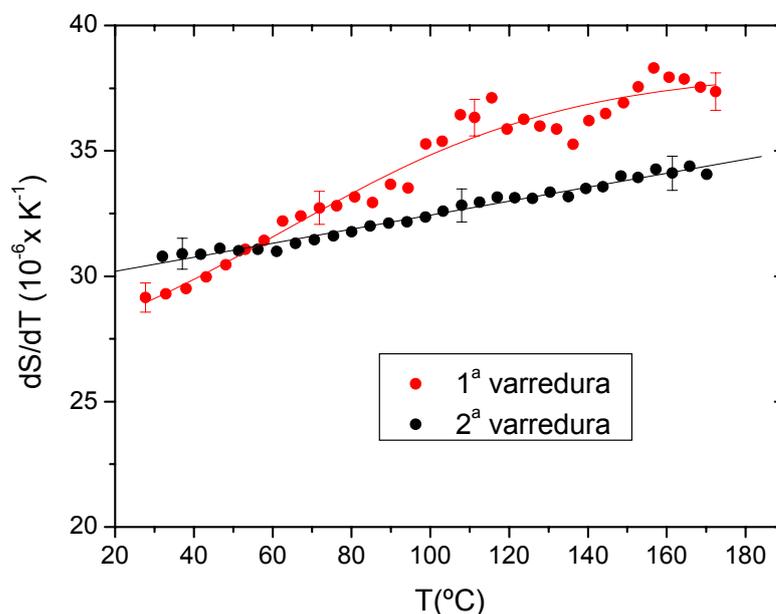


Fig. 22 - Coeficiente térmico do caminho óptico dS/dT em função da temperatura para o LiF em $\lambda = 457\text{nm}$.

Na figura 23 mostramos a transmitância em função da temperatura para o LiF, com comprimento de onda fixo ($\lambda = 457\text{nm}$), na qual podemos observar que os centros de cor desaparecem ao redor de 130°C .

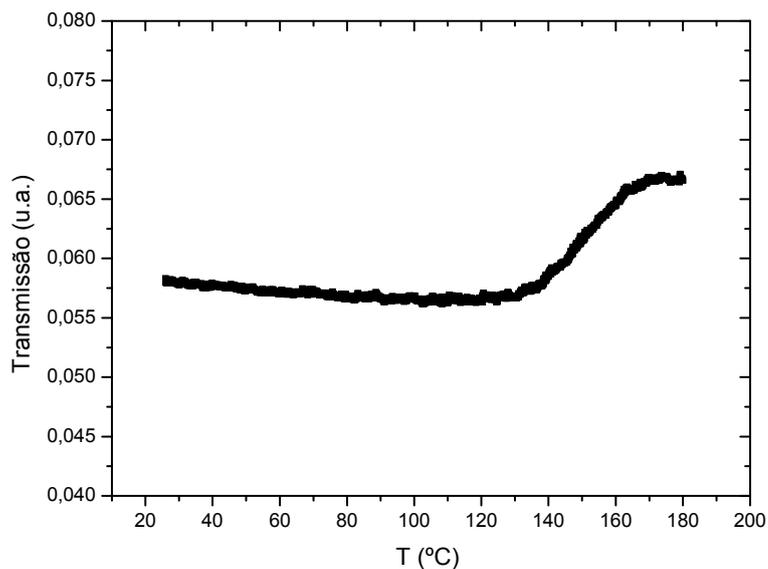


Fig. 23 - Transmissão vs. temperatura para o LiF com $\lambda = 457$ nm fixo.

6.2 - Medidas de dS/dT em função da temperatura para o monocrystal de quartzo (SiO_2)

O quartzo (SiO_2) é um cristal com estrutura hexagonal, portanto um sistema com simetria uniaxial, apresenta birrefringência e têm suas propriedades termo - ópticas bem conhecidas na literatura (Tabela 5 [44]), por isto foi escolhida neste trabalho como uma amostra padrão.

As amostras foram cortadas com eixo c perpendicular à superfície ($\vec{S} // c$) e com eixo c paralelo à superfície ($\vec{E} // c$ ou $\vec{E} // a$), e seus interferogramas com laser não polarizado são mostrados na figura 24.

Tabela 5 – Parâmetros termo – óptico para o monocristal de quartzo (SiO_2) encontrados na literatura (referência [44]) e valores de dS/dT calculados para as diferentes orientações cristalográficas.

Coeficiente de expansão térmico α ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	$\alpha_a = 13,37$ $\alpha_c = 8,0$
Índice de refração n	$n_{\vec{E} // a} = 1,54$ $n_{\vec{E} // c} = 1,55$
Coeficiente térmico do índice de refração dn/dT ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	$(dn/dT)_{\vec{E} // a} = -5,5$ $(dn/dT)_{\vec{E} // c} = -6,5$
Coeficiente térmico do caminho óptico (calculado) dS/dT ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	$(dS/dT)_{\vec{E} // a} = 14,08$ $(dS/dT)_{\vec{E} // c} = 15,2$ $(dS/dT)_{\vec{S} // c} = 6,9$

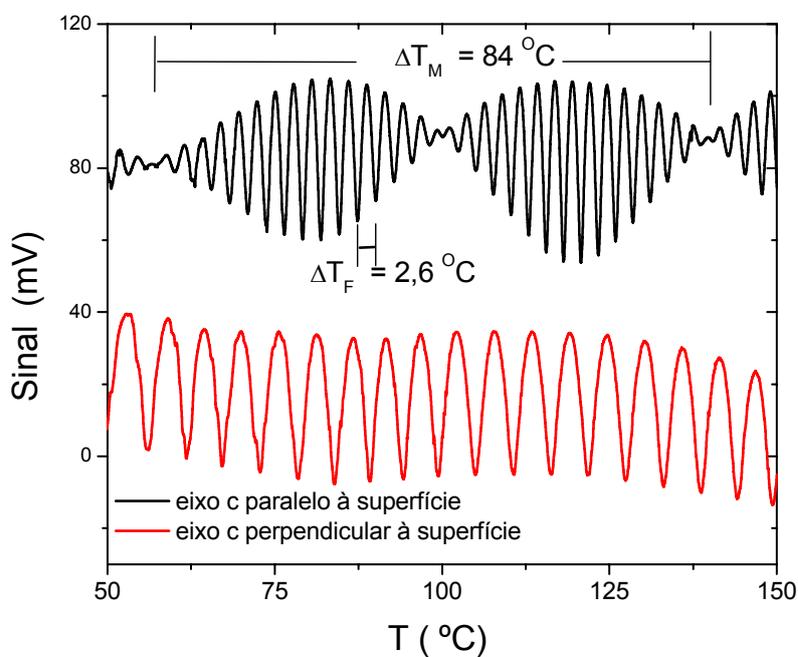


Fig. 24 - Interferograma das amostras de SiO_2 cortada em diferentes eixos

Quando o feixe de laser não polarizado incide na amostra cortada com o eixo c perpendicular à superfície ($\bar{S} // c$), o interferograma é semelhante ao observado para materiais isotrópicos, como o LiF mostrado na seção anterior. No entanto, para a amostra cortada com o eixo c paralelo à superfície, apresenta uma modulação nas franjas de interferência, resultado da anisotropia óptica em dS/dT . Como discutido no capítulo 3 (seção 4) podemos estimar os valores de dS/dT dos diferentes eixos ópticos conhecendo o intervalo de temperatura entre as franjas de interferência e entre a modulação das franjas, ou seja :

$$\frac{\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\text{eixo1}} - \left(\frac{dS}{dT}\right)_{\text{eixo2}}}{2} = \frac{\lambda}{2L} \frac{1}{\Delta T_m} \quad (6.1)$$

e

$$\frac{\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\text{eixo1}} + \left(\frac{dS}{dT}\right)_{\text{eixo2}}}{2} = \frac{\lambda}{2L} \frac{1}{\Delta T_f} \quad (6.2)$$

Nas quais os valores de $\Delta T_f \approx 2,6^{\circ}C$ e $\Delta T_m \approx 84^{\circ}C$ são os intervalos de temperaturas entre dois máximos (ou mínimos) de interferência e o da modulação, respectivamente, obtidos diretamente do interferograma da figura 24.

Resolvendo o sistema de equações (6.1) e (6.2), conhecendo a espessura da amostra $L = 7,063\text{mm}$ e o comprimento de onda do laser $\lambda = 632,8\text{ nm}$, temos que o dS/dT para o eixo₁ é $16,54 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e para o eixo₂ é $15,46 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Como o coeficiente de expansão térmica é o mesmo (α_a) e os valores do índice de refração são praticamente iguais para os dois eixos,

a diferença entre os valores de dS/dT que é de $1,08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, pode ser tomada como a diferença entre os valores de dn/dT dos diferentes eixos, o que está em excelente acordo com os dados da literatura.

Embora este método não permita identificar a posição dos eixos na amostra, podemos estimar diretamente os valores de dS/dT e a diferença de dn/dT para os diferentes eixos destes a partir de um único interferograma. Para verificar a precisão destes resultados e determinar a posição dos eixos ópticos na amostra, realizamos medidas utilizando o polarizador.

Na figura 25 mostramos os interferogramas com luz polarizada, no intervalo de temperatura entre 80 e 140°C, para diferentes ângulos de polarização com relação ao eixo c, juntamente com o interferograma com luz não polarizada, para comparação.

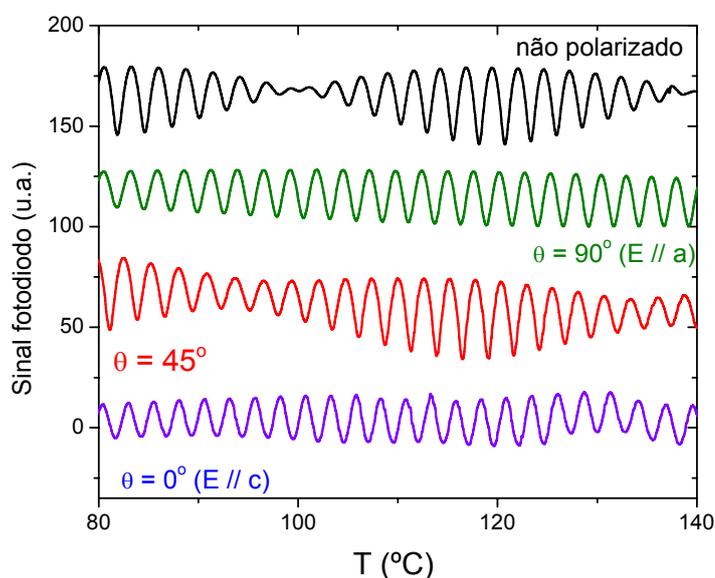


Fig. 25 - Interferograma para o monocristal de quartzo com diferentes ângulos de polarização em relação ao eixo c.

Para $\vec{E} // c (\theta = 0^\circ)$ e $\vec{E} // a (\theta = 90^\circ)$ percebemos o desaparecimento do efeito da modulação nas franjas de interferência, pois eliminamos a interferência de um dos pares de feixes, como discutido na seção 3.5. Para ângulos intermediários, como o caso de $\theta = 45^\circ$ mostrado na figura 25, o vetor campo elétrico terá componentes ao longo de ambos os eixos (c e a), de modo que o sistema comporta-se como se o feixe fosse não polarizado e o efeito de modulação é novamente observado.

Fixando então o ângulo de polarização em $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$, podemos determinar a posição de máximos e mínimos de intensidade em função da temperatura e calcular o dm/dT para as diferentes orientações cristalográficas, e através deste determinar os valores de dS/dT de modo análogo ao realizado para a amostra de LiF.

Para a amostra cortada com o eixo c perpendicular a superfície, não observamos efeito de modulação, como pode ser visto na figura 24, ou seja, para esta direção o quartzo comporta-se como se fosse um material isotrópico e podemos calcular os valores de dS/dT seguindo o mesmo procedimento adotado para o LiF.

Os valores de dS/dT em função da temperatura para as diferentes orientações do cristal de quartzo são mostrados na figura 26.

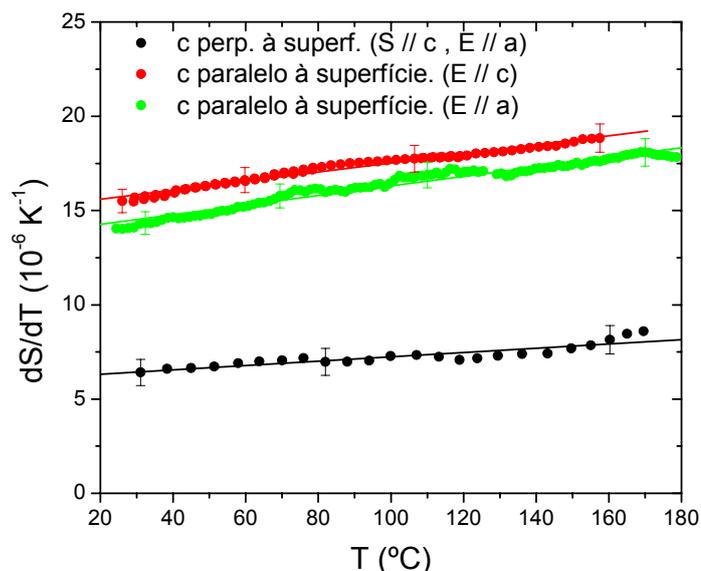


Fig. 26 - Valores de dS/dT em função da temperatura para os diferentes eixos da amostra SiO_2 .

Em temperatura ambiente os valores de dS/dT obtidos para as três orientações foram: $(dS/dT)_{S//c}^- = 6,5 (\pm 0,6) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $(dS/dT)_{E//a}^- = 14,0 (\pm 0,6) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e $(dS/dT)_{E//c}^- = 15,4 (\pm 0,6) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, que mostra um excelente acordo com os valores calculados com os dados da literatura (Tabela 5).

Da figura 26 podemos verificar que dS/dT aumenta linearmente com a temperatura, $(dS/dT)_{E//c}^-$ varia de $15,4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para $18,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $(dS/dT)_{E//a}^-$ de $14,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para $17,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e $(dS/dT)_{S//c}^-$ de $6,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para $8,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, ou seja, um aumento linear de $\sim 25\%$ no intervalo de temperatura ambiente até 180°C para todas as orientações.

6.3 - Medidas de dS/dT em função da temperatura para o SrAlF_5

O SrAlF_5 apresenta simetria tetragonal [45], pertencente ao grupo de cristais com simetria uniaxial, portanto espera-se que dS/dT apresente

anisotropia semelhante ao observado para o quartzo. Na figura 27 mostramos o interferograma de uma amostra, com espessura $L = 7,730$ mm, cortada com o eixo c perpendicular à superfície ($\vec{S} // c$), onde notamos que para esta orientação não se observa o efeito de modulação, ou seja, temos um comportamento característico de um sistema isotrópico, indicando que as propriedades termo – ópticas dos eixos a e b são iguais.

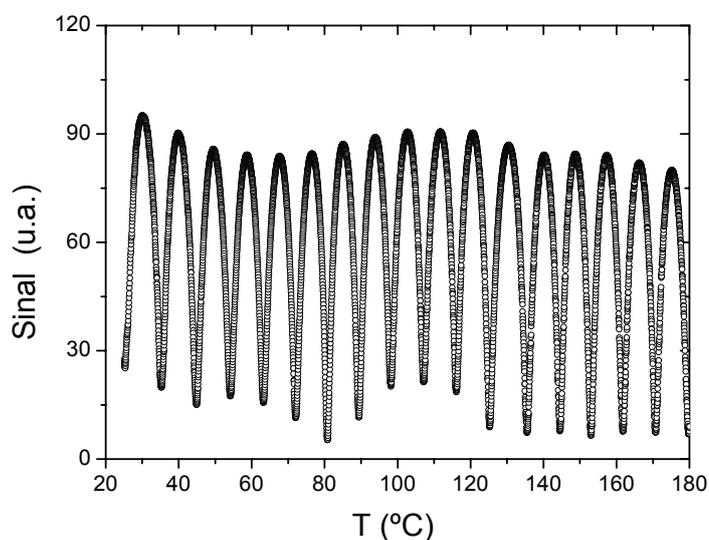


Fig. 27 - Interferograma da amostra de SrAlF_5 cortada no eixo c perpendicular à superfície.

Na figura 28 apresentamos o interferograma para a amostra, com espessura $L=2,439$ mm, cortada no outro eixo, ou seja, c paralelo à superfície ($\vec{E} // c$ ou $\vec{E} \perp c$), na qual podemos observar o efeito da modulação resultado da anisotropia em dS/dT .

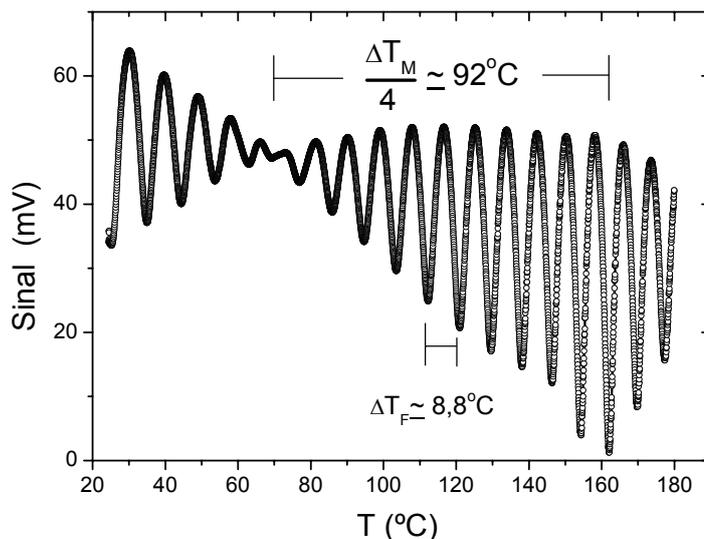


Fig. 28 - Interferograma da amostra de SrAlF_5 cortada com o eixo c paralelo à superfície.

A partir deste resultado, determinamos $\Delta T_f \approx 8,8^\circ\text{C}$ e $\Delta T_m \approx 368^\circ\text{C}$, seguindo o mesmo procedimento usado para o quartzo, temos que o dS/dT para o eixo₁ é $15,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e para o eixo₂ é $14,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Realizamos também as medidas com luz polarizada em função da temperatura, variando o ângulo de polarização do laser, com o intuito de determinar o dS/dT nos diferentes eixos ópticos do monocristal. Os dados obtidos são mostrados na figura 29.

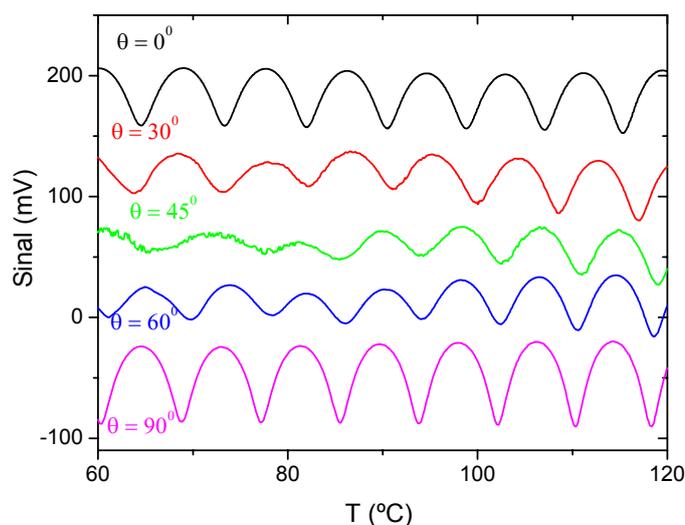


Fig. 29 - Interferograma do monocristal SrAlF_5 para diferentes ângulos de polarização do laser.

Com os ângulos de polarização em $\theta=0^\circ$ e $\theta=90^\circ$ a modulação desaparece, como pode ser observado na figura 29, indicando que para estes ângulos o campo elétrico coincide com um dos eixos principais do cristal, de modo que a radiação propaga-se em uma única direção (e velocidade) no cristal, conforme discutido na seção 2.6. Para ângulos intermediários o efeito de modulação é novamente observado, sendo mais evidente para o ângulo $\theta=45^\circ$.

De acordo com a seção 3.4, e eq. (6.2) a diferença de temperatura entre dois máximos (ou mínimos) consecutivos, no caso do laser não polarizado, é proporcional ao valor médio de dS/dT para os diferentes eixos, portanto para o ângulo de polarização de 45° esperamos obter o mesmo resultado.

Na figura 30 apresentamos valores de dS/dT médios, obtido entre 85°C e 120°C, para os diferentes ângulos de polarização, na qual podemos observar que a diferença entre os valores de dS/dT entre os eixos é a ordem de $0,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e o valor médio é obtido para $\theta \simeq 45^\circ$, em acordo com a medida realizada com luz não polarizada.

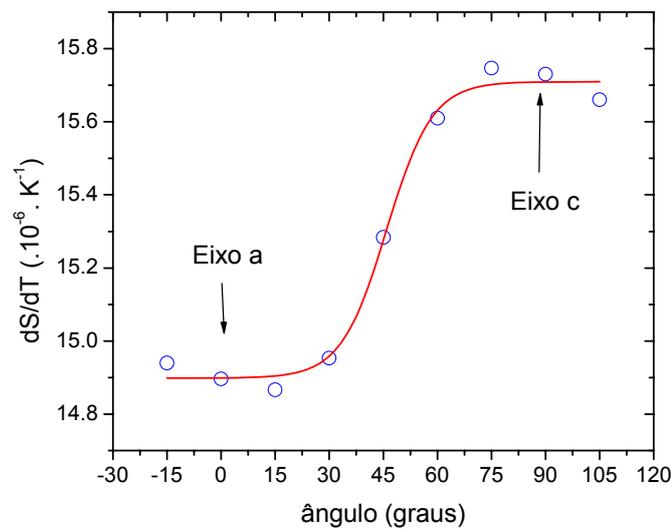


Fig. 30 - Valor médio do dS/dT para o cristal SrAlF_5 com eixo c paralelo a superfície em função do ângulo de polarização do laser.

Utilizando os interferogramas com $\theta=0^\circ$ e $\theta=90^\circ$ para amostra com o eixo c paralelo à superfície e o interferograma com luz não polarizada (figura 27) medimos as temperaturas dos máximos e mínimos de interferência e calculamos os correspondentes dS/dT em função da temperatura para os diferentes eixos ópticos do cristal, os quais são mostrados na figura 31.

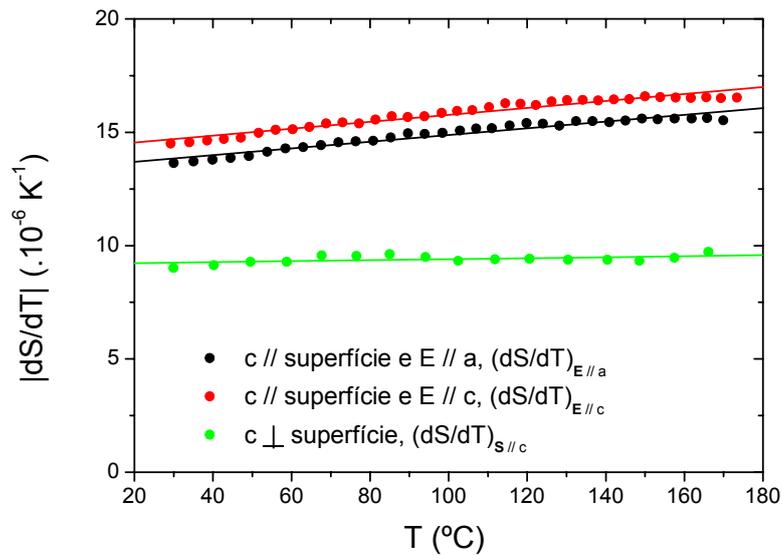


Fig. 31 - Valores de dS/dT em função da temperatura para os diferentes eixos ópticos do cristal de SrAlF_5 .

Da figura 30, podemos verificar que para a amostra com o eixo c paralelo à superfície, $|dS/dT|$ aumenta linearmente com a temperatura, em torno de 17%, $|(dS/dT)_{E//c}|$ varia de $14,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $17,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $|(dS/dT)_{E//a}|$ de $13,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $16,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, enquanto que para a amostra com o eixo c perpendicular a superfície $|(dS/dT)_{S//c}|$ permanece praticamente constante, variando de $9,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $9,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, no intervalo de temperatura ambiente até 180°C .

Até o momento, não encontramos na literatura valores de n , dn/dT e α para o SrAlF_5 de modo que não pudemos calcular os valores de dS/dT para os diferentes eixos ópticos e comparar com nossos resultados.

Gostaríamos de ressaltar que alguns cristais fluorídricos como LiSrAlF_6 e LiSrGaF_6 , apresentam $(dS/dT)_{S//c}$ negativo [10], devido ao

coeficiente de expansão térmico negativo ao longo do eixo a, no entanto a técnica de interferometria por reflexão múltipla, utilizada neste trabalho, nos permite determinar apenas o módulo da variação do caminho óptico, e não seu sinal, por isto na figura 31 mostramos $|dS/dT|$ em função da temperatura.

Tentamos determinar o sinal de dS/dT por espectroscopia de lente térmica, no entanto, devido a pequena absorção óptica do $SrAlF_5$ na região do visível e o pequeno valor de dS/dT e não foi possível obter tal informação.

6.3 - Medidas de dn/dt em função da temperatura para o cristal líquido liotrópico .

Para realização das medidas no cristal líquido liotrópico (CLL) foram separadas três amostras de uma mesma preparação, que foram acondicionada em uma cubeta de 2mm de espessura e orientada em um campo magnético de 11,7kG, com o eixo c paralelo à superfície da cubeta. Foram realizadas medidas entre temperatura ambiente e 60°C, com laser não polarizado e com polarização paralela e perpendicular a direção de orientação, sendo utilizada uma amostra para cada medida.

O gráfico da figura 32 mostra o interferograma para o cristal líquido liotrópico com o feixe de laser não polarizado. Para o qual podemos observar o efeito de modulação para temperaturas abaixo de 42°C, indicando a presença de uma estrutura anisotrópica, acima desta temperatura este efeito desaparece e o interferograma apresenta um comportamento característico de sistemas isotrópicos. Ou seja, nesta

temperatura o sistema apresenta uma transição de fase passando de um sistema anisotrópico para isotrópico.

Este resultado esta em acordo com resultados obtidos por outras técnicas [39] que mostram que este composto apresenta uma transição da fase nemática cilíndrica (N_C) para a fase isotrópica.

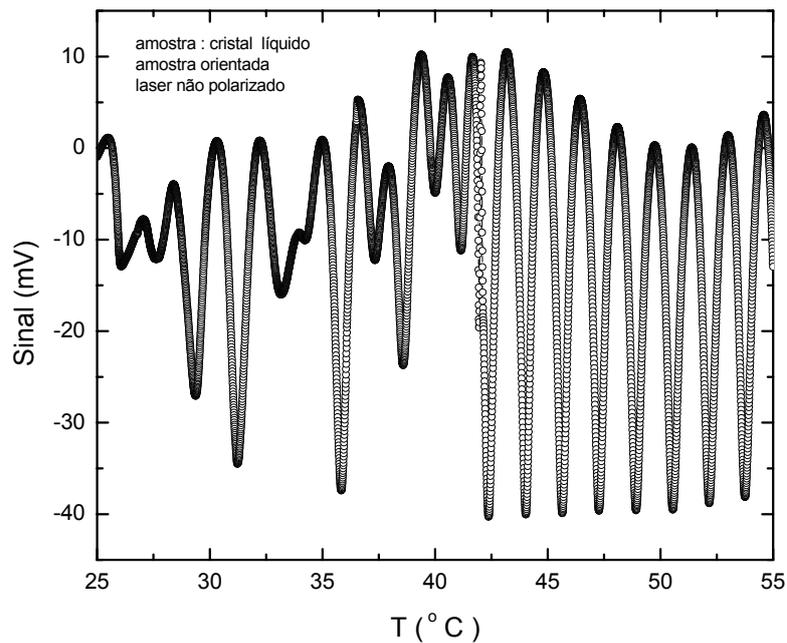


Fig. 32 - Interferograma para a amostra de cristal líquido liotrópico com laser não polarizado.

Com este resultados podemos determinar a temperatura de transição de fase e também caracterizar a fase como isotrópica ou anisotrópica, podemos também determinar as temperaturas dos máximos e mínimos de interferência e estimar os valores de dn/dT médios. No entanto, para uma caracterização mais quantitativa do sistema realizamos as medidas com o laser polarizado.

Na figura 33, mostramos os interferogramas para o laser polarizado paralelo e perpendicularmente à direção de orientação.

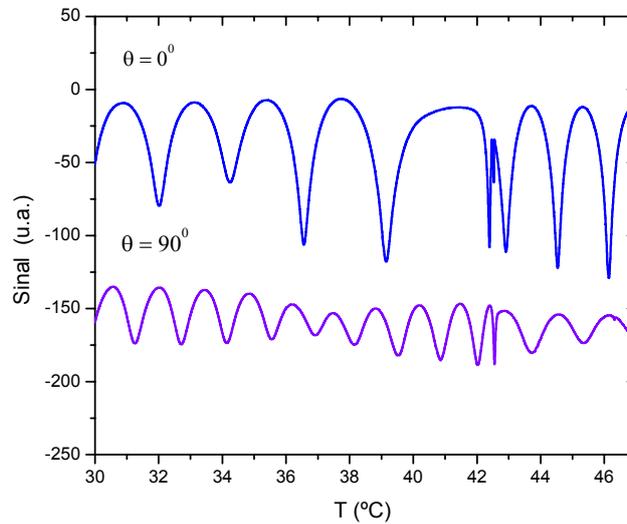


Fig. 33 - Interferogramas com laser polarizado para o CLL.

A partir destes resultados determinamos as temperaturas dos máximos e mínimos de interferência (m). Como a escolha de m é arbitrária, escolhemos $m=0$ para um máximo na região isotrópica cuja temperatura fosse a mesma para as duas orientações ($T = 45^\circ\text{C}$) e os demais máximos (ou mínimos) foram enumerados com relação a este ponto. Escolhemos também m decrescendo com o aumento de temperatura, pois este sistema apresenta dn/dT negativo, portanto $\Delta m/\Delta T$ também é negativo, como mostrado na figura 34.

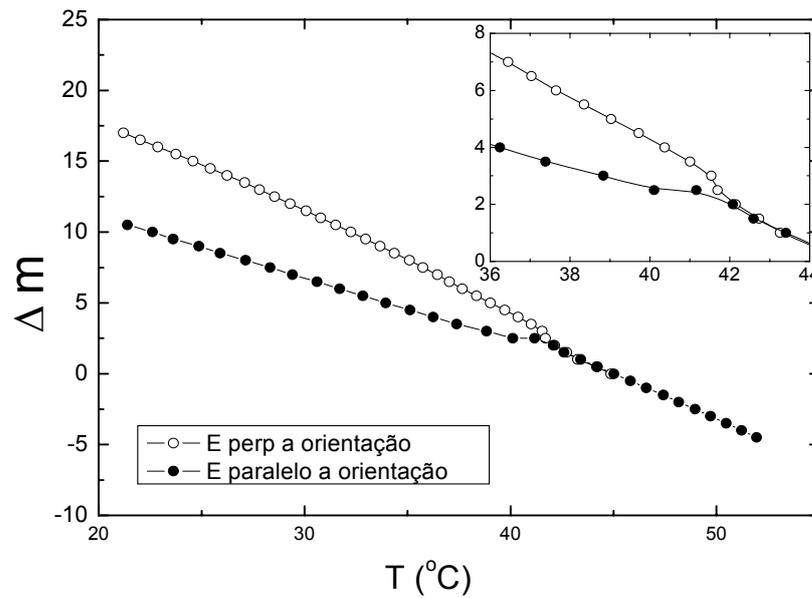


Fig. 34 - Δm versus temperatura para o CLL, obtidos com o laser polarizado.

A partir da diferença de Δm em função da temperatura para duas orientações de polarização, podemos estimar o comportamento da birrefringência óptica, a qual é definida como:

$$\delta n = (n_e - n_o) = (n_{//} - n_{\perp}) \quad (6.3)$$

Como na fase isotrópica o índice de refração é igual para as duas orientações, podemos reescrever a eq. (6.3) como:

$$\delta n = (n_{//} - n_{\text{isotrópico}}) - (n_{\perp} - n_{\text{isotrópico}}) = \Delta n_{//} - \Delta n_{\perp} \quad (6.4)$$

Usando a relação entre a variação do índice de refração e Δm , dada pela equação 4.4, temos:

$$\delta n = \frac{\lambda}{2L} (\Delta m_{//} - \Delta m_{\perp}) \quad (6.5)$$

Este resultado é mostrado na figura 35, na qual mostramos $|\delta n|$ em função da temperatura para a amostra de CLL.

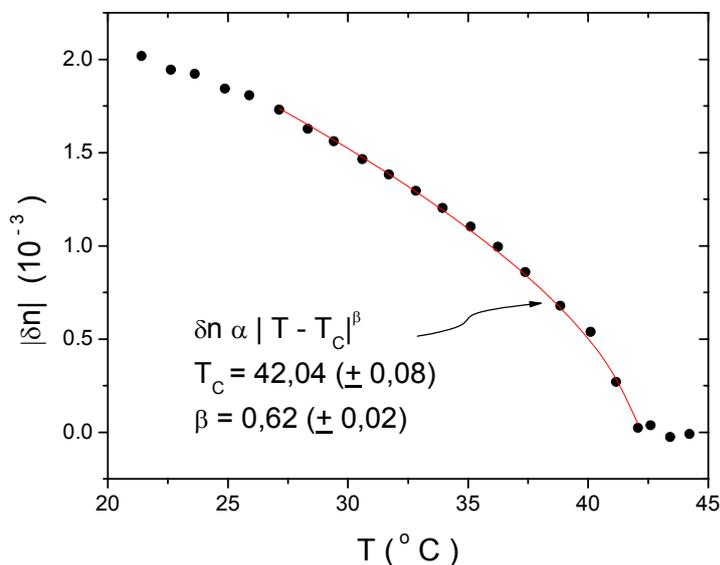


Fig. 35 - Birrefringência versus temperatura para o cristal líquido liotrópico.

A birrefringência é comumente utilizada como parâmetro de ordem para análise de transições de fase em fluidos complexos semitransparentes, e como tal é esperado que próximo a temperatura de transição (T_C) obedeça uma lei tipo $\delta n \propto |T - T_C|^\beta$, com $\beta \approx 0,5$. A linha contínua na figura 35, representa um ajuste de nossos dados com esta expressão, para o qual obtivemos $\beta = 0,62$, o que mostra um bom acordo com os resultados esperados.

A partir do gráfico de m vs. temperatura (figura 34) determinamos os valores de dm/dT numericamente e usando a equação 4.4, determinamos $(dn/dT)_{//}$ e $(dn/dT)_{\perp}$, cujo resultado é mostrado na figura 36.

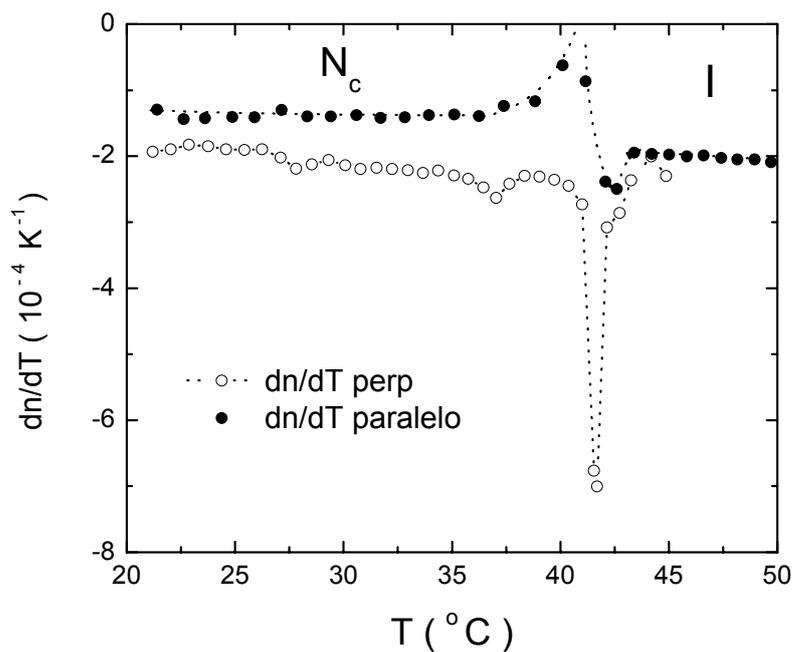


Fig. 36 - dn/dT em função da temperatura para o CLL para diferentes direções de polarização do laser.

À primeira vista notamos que próximo à temperatura da transição $N_c - I$ ocorre uma variação abrupta em $(dn/dT)_\perp$, o qual varia aproximadamente 200%. Porém o fato mais interessante ocorre com $(dn/dT)_\parallel$, que perto da transição aumenta tendendo se tornar positivo entre 40,5 °C e 42,0 °C

Esta inversão em dn/dT tem sido observado em outros cristais líquidos liotrópicos [5] e atribuído a um aumento da polarizabilidade eletrônica devido a mudança na forma da micela perto da transição de fase.

Na figura 37 temos um exemplo de uma medida dos índices n_o (n_\perp) e n_e (n_\parallel) em função da temperatura para uma amostra de concentração um pouco diferente da usada neste trabalho, medidas realizadas usando um

refratômetro de Abbe[46], que mostram um efeito semelhante ao que observamos utilizando a interferometria.

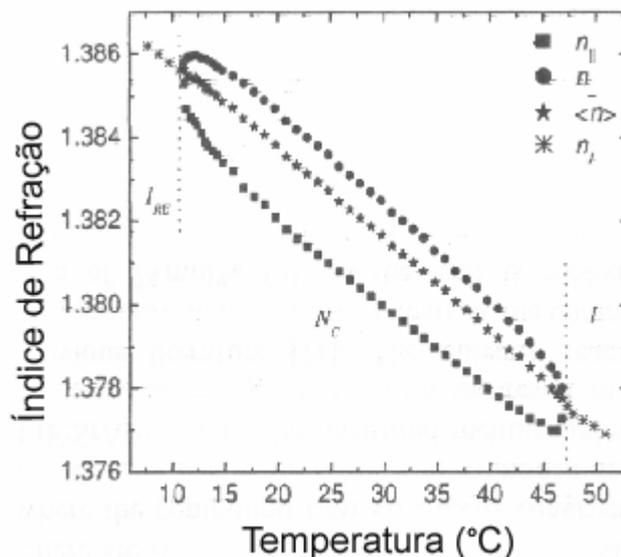


Fig. 37 - Índices de refração extraordinário ($n_{||}$) e ordinário (n_{\perp}) versus temperatura do sistema KL, para a linha de sódio D ($\lambda = 589.3$ nm). I_{RE} , N_c , e I são: o isotrópico reentrante, nemático calamítico e isotrópico respectivamente[46].

Na transição de fase $N_c - I$, quando a temperatura aumenta n_{\perp} diminui enquanto $n_{||}$ aumenta, e deste modo ambos os índices tendem a um só índice de refração quando atinge a fase isotrópica. No gráfico da figura 38, onde foram calculados $(dn/dT)_{||}$ e $(dn/dT)_{\perp}$, em função da temperatura, observamos claramente a inversão em $(dn/dT)_{||}$.

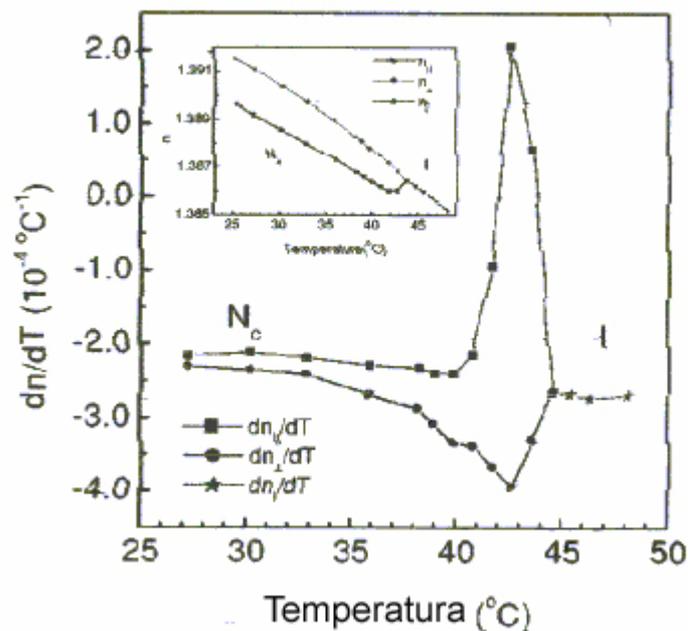


Fig. 38 - $dn_{||}$ (n_{\perp})/ dT versus temperatura na transição de fase N_c -I no sistema SDS_{NATE} [46]. O gráfico do interior mostra os índices de refração ordinário e extraordinário [48] versus a temperatura na mesma condição citada anteriormente.

Pelo apresentado acima, podemos concluir que nossos resultados são comparáveis aos obtidos pelo refratômetro de Abbe, com a vantagem de ser uma técnica de varredura e cuja aquisição de dados é totalmente automatizada, de modo que uma medida entre temperatura ambiente e 60°C demora aproximadamente 1 hora, enquanto a do refratômetro pode chegar a 8 horas, outra vantagem é a precisão da nossa técnica que é melhor do que 5×10^{-6} , como pudemos observar para as medidas de dS/dT para o $SrAlF_5$.

7. Conclusão

Neste trabalho, utilizamos a interferometria óptica para determinar o coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) em função da temperatura para monocristais de LiF, SiO₂ (quartzo) e SrAlF₅, com diferentes orientações cristalográficas.

Para o LiF, o interferograma obtido com laser não polarizado, mostra um comportamento característico de sistemas isotrópicos, refletindo a sua estrutura cúbica. Em temperatura ambiente obtivemos o valor de $dS/dT \simeq 32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ que está em bom acordo com o calculado usando dados da literatura. Observamos também um aumento de dS/dT em função da temperatura para todo o intervalo estudado, no entanto este aumento é significativamente menor quando a amostra é submetida a uma segunda varredura. Este resultado foi atribuído a mudança do coeficiente térmico da polarizabilidade (φ), devido à “perda” dos centros de cor com o aquecimento.

Experimentos realizados com comprimento de onda próximo ao máximo da banda de absorção dos centros de cor ($\lambda = 457 \text{ nm}$), mostraram diferenças maiores para o dS/dT para as diferentes varreduras, o que corrobora, com a hipótese que a dependência de φ com a temperatura é o fator dominante no comportamento do coeficiente térmico do caminho óptico para este material.

Para o monocristal de quartzo (SiO₂) cortado com eixo c perpendicular à superfície o interferograma com luz não polarizada é típico de sistema isotrópico, no entanto, para a amostra com eixo c paralelo à superfície, observamos um efeito de modulação no padrão de interferência, resultado da

anisotropia uniaxial do sistema. A partir deste efeito de modulação pudemos estimar os valores de dS/dT para os diferentes eixos cristalográficos, e também a diferença de dn/dT entre estes eixos, utilizando uma única medida, realizada com o laser não polarizado.

Utilizando a montagem com luz polarizada determinamos os valores de dS/dT para as diferentes orientações ($(dS/dT)_{S//c}^-$, $(dS/dT)_{E//a}^-$ e $(dS/dT)_{E//c}^-$), para os quais verificamos um aumento de $\sim 25\%$ no intervalo de temperatura estudado.

Para o interferograma da amostra de $SrAlF_5$ cortada com o eixo c paralelo à superfície, observamos o “efeitos de modulação” devido a anisotropia do dS/dT , deste resultado pudemos estimar os valores médios de dS/dT para os diferentes eixos cristalográficos: $(dS/dT)_{E//c}^- = 15,1 \times 10^{-6} K^{-1}$ e $(dS/dT)_{E//a}^- = 14,4 \times 10^{-6} K^{-1}$.

No experimento com laser polarizado verificamos um aumento linear de $|(dS/dT)_{E//c}^-|$ e $|(dS/dT)_{E//a}^-|$ com a temperatura, aproximadamente 17% para as duas direções, enquanto que para a amostra com o eixo c perpendicular a superfície obtivemos $|(dS/dT)_{S//c}^-| = 9,4 \times 10^{-6} K^{-1}$, o qual mostrou-se praticamente constante para todo o intervalo de temperatura. Até onde sabemos, estes são os primeiros resultados de dS/dT em função da temperatura para o $SrAlF_5$.

A diferença entre $|(dS/dT)_{E//c}^-|$ e $|(dS/dT)_{E//a}^-|$ medida para o $SrAlF_5$ foi de $0,8 \times 10^{-6} K^{-1}$, mostrando que a partir desta técnica podemos medir diferenças em dS/dT da ordem de $0,5 \times 10^{-6} K^{-1}$, que é uma excelente precisão na determinação deste parâmetro termo-óptico.

Dos resultados obtidos no estudo com os monocristais utilizando a interferometria com luz não polarizada, concluímos que o efeito de modulação é consequência da anisotropia presente no sistema, ou seja, ao passarmos de um sistema anisotrópico para outro isotrópico este efeito desaparece.

Este fato foi comprovado quando estudamos a amostra de cristal líquido liotrópico, para a qual observamos que o efeito de modulação desaparece ao passarmos pela temperatura de transição de fase ($T_C \sim 42^{\circ}\text{C}$), na qual o sistema passa de uma fase Nemática cilíndrica com simetria uniaxial para a fase isotrópica (N_C-I).

A partir da diferença dos máximos e mínimos (Δm) em função da temperatura para as diferentes orientações de polarização do laser, estimamos a birrefringência, normalmente utilizada como parâmetro de ordem para análise de transições de fase em fluidos complexos semitransparentes. Pudemos também determinar os valores de $(dn/dT)_{\perp}$ e $(dn/dT)_{\parallel}$ em função da temperatura, onde verificamos uma variação abrupta do $(dn/dT)_{\perp}$ e uma tendência de inversão do sinal de $(dn/dT)_{\parallel}$ ao passar pela temperatura de transição de fase.

Referências Bibliográficas

- [1] www.physics.nmt.edu/~raymond/classes/ph13xbook/node36.html
- [2] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K.S.; “Fundamentos de Física”, Livros técnicos e científicos S.A; vol. 3; 3ª edição (1996).
- [3] MAIMAN, T. H.. Physical Review Letters, Vol. 04. (11), (1960).
- [4] MAIMAN, T.H., Nature, 187,493,(1960); Brit. Comm. Elect.,7,674,(1960)
- [5] PEREIRA, J, R.D..Dissertação de Mestrado, “Espectroscopia de Lente Térmica: Propriedades Térmicas de Cristais Líquidos”, IFGW/UNICAMP (ABRIL/1997)
- [6] BORN, M.; WOLF, E. “Principles of Optics”. Pergamon Oxford, Cambridge. (1984)
- [7] MICHELSON, A.; MORLEY, E. W.. American Journal of Science, Vol. XXXIV, 203, (1887)
- [8] Catálogo da Zigo Corporation. Disponível em <http://www.zigo.com> (2004)
- [9] LEE, D. H.; KIM, B. Y. Review of Scientific Instruments Vol. 71,(5), pp. 1981-1986. (2000).
- [10] STEIMACHER, A..Dissertação de Mestrado, “Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido utilizando técnicas de interferometria óptica”, DFI – UEM/PR (2004).
- [11] SPARKS, M. Journal of Applied Physics, Vol. 42,(12), pp.5029-5046(1971)
- [12] KLEIN, C. A. Optical Engineering, Vol. 29, 4, pp. 343-350, (1990)
- [13] PETROVICH, M.; MAIRAJ, A. K.; HEWAK, D. W.. Proc. Int. Congr. Glass, Vol. 2. Extended Abstracts, pp. 951-952, (2001)
- [14] IZUMITANI, T.; TORATANI, H.. J.Non-Cryst.Solids 40, pp.611-619, (1980)
- [15] FAN, T.Y.; DANEU, J.L..Appl. Optics, Vol.37,(9) pp.1635-1637, (1998)
- [16] TAN, C.Z.; ARNDT, J.Physica B, pp.217,(1997)
- [17] WAXLER, R.M.; CLEEK, G.W.Journal of Research, 77A,pg. 755, (1973)
- [18] BAISSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D.. Journal. Appl. Phys. Vol.75, (8) , pp. 3732-3737,(1994)

-
- [19] CERQUEIRA LEITE, R. C. ;CASTRO. "Física do Estado Sólido". Editora Edgard Blücher Ltda; (1978)
- [20] KIERSPEL ,H.; WINKELMANN, H.; AUWEILER, T; SCHLABITZ, W.; BUCHNER, B.; DUIJIN, V. H. M.; HIEN, N.T.; MENOVSKY, A.A.; FRANSE, J.J.M.; Physica C 262, pp. 177-186, (1996)
- [21] CONDON, E. U. ; ODISHAW, H. "Handbook of Physics". Ed. Oxford Univ. Press. NY (1958)
- [22] JACKSON, J. D. "Eletrodinâmica Clássica". Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro. (1983).
- [23] PROD'HOMME, L. Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 1, (4), pp.119 (1960)
- [24] JEWELL, J. M.; Journal . of Non-Cryst. Solids 146, (145) (1992)
- [25] Mura, João.. Exame de qualificação de doutorado, "Fatores que afetam o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico de meios isotrópicos", DFI-UEM/PR. (JULHO/2002).
- [26] WAHLSTROM, E.E. "Cristalografia Óptica" . Ed.da Universidade de São Paulo, Rio de Janeiro, (1969).
- [27] SEARS, F. W. "Óptica", Vol. III. Editora Livro Técnico, Rio de Janeiro. (1961)
- [28] TAN, C. Z.; ARNDT, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 61, pp.1315.,(2000)
- [29] LAUDISE, R.A., "The Growth of Single Crystals", Nick Holanyak Prentice Hall Inc., (1973).
- [30] SCHULMAN, J.H.& COMPTON, W. D. " Color Centers in Solids " Pergamon Press (1963).
- [31] MILGRAM, A. & GIVENS, MP. – Phys. Rev.,125, pp.1506, (1962).
- [32] RANIERI, I.M. "Estudos Ópticos de Defeitos Produzidos por Irradiação em Monocristais de LiF:Mg", Instituto de Energia Atômica; São Paulo, 4, (1979).
- [33] MOLLENAUER, L. F. & Olson, D. H.,Appl. Phys. Lett., 24, 386, (1974).
- [34] NIKOLIC, P.M; SCEPANOVIC, D.; TODOROVIC, D.M; VASILJEVIC-RADOVIC, D; RADULOVIC,K; DURIC,S; UROSEVIC, D; BLAGOJEVIC,V; MIHAJLOVIC, P; PETROVIC, R. The Japan Soc.for Analytical Chem. Vol.17, pp.151-153, (2001).

-
- [35] YUAN, J.L.; ZHAO, P; RUAN, J; CAO, Z.X; ZHAO, W.H; XING, T. Journal of Mat. Proc. Tech. 138 , pp.116-119, (2003)
- [36] CHEN, H.B.; FAN, S.; XIA, H.; FEI, Y.; J. of Crystal Growth 235, pp.596-602, (2002).
- [37] GENNES, P.G. de and PROST, J., "The Physics of Liquid Crystals", 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, (1993).
- [38] HENDRIKX, Y., CHARVOLIN, J; RAWISO, M; and HOLMES, M. C; J. Phys. C 87, 3991 (1983).
- [39] SANTOS, O.R dos; PALANGANA, A.J. Dissertação de Mestrado "Distorções Periódicas Induzidas por Campos Magnéticos em uma Fase Nemática Liotrópica Biaxial". DFI-UEM/PR (2003).
- [40] UDO, P.T; Dissertação de Mestrado: "Desenvolvimento de um laser de cor-centros F_2 em LiF". (IPEN/USP) São Paulo, (1986).
- [41] NICHELATTI, E.. MONTEREALI, R.M.. MONTECCHI, M.. MAROLO, T.. J. of Non-Crystalline Solids. 3561, pp.1-5, (2003)
- [42] www.crystan.co.uk/lifdata.com
- [43] BENDOW, B.. GIANINO, P.D.. Applied Physics 2, pp.1-10, (1973).
- [44] Catálogo da VLOC - <http://www.vloc.com/ncatalog/vloccat.pdf>
- [45] CANOUE, S. RAVEZ, J. et HAGENMULLER, P; J. of Fluorine Chemistry, 27, pp.241-247, (1985).
- [46] SANTORO, P.A; PEREIRA, J.R.D and PALANGANA, A.J., Physical Review E. Vol.65, 057602. (2002)
- [47] PEREIRA, J.R.D; MANSANARES, A.M; PALANGANA, A.J; BAESSO, M.L; BARBOSA, A.A; and FERNANDES, P.R.G; Physical Review E. Vol.64, 062701, (2001).
- [48] PINTO, A.V.A and BARBOSA, A.A., Mol. Cryst. Liq. Sol. Technol., Sect.A 309, 45 (1998).

