

# RIGORÓZNÍ POPIS BIISOTROPNÍCH A BIANISOTROPNÍCH PROSTŘEDÍ VE VZTAHU K ELIPSOMETRICKÝM MĚŘENÍM MUELLEROVY MATICE

Daniel Vala, 2020

# KONSTITUČNÍ RELACE

**Condon-Fedorov**

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_0 &= \hat{\varepsilon} \mathbf{E}_0 + \frac{1}{c} i \hat{\alpha} \mathbf{H}_0 \\ \mathbf{B}_0 &= \hat{\mu} \mathbf{H}_0 - \frac{1}{c} i \hat{\alpha}^T \mathbf{E}_0\end{aligned}$$

Pomocné  
vztahy

$$\begin{aligned}\hat{\varepsilon} &= \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}_r \\ \hat{\mu} &= \mu_0 \hat{\mu}_r \\ c &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_0 &= (\hat{\varepsilon} + i \varepsilon_0 \mathbf{G}^\times) \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{B}_0 &= \hat{\mu} \mathbf{H}_0\end{aligned}$$

**Born-Landau**

$$\left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i \left( \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right) - \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right] \mathbf{E}_0 = 0$$

Vlnová rovnice (CF)

$$\left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i (\hat{g} \mathbf{N})^\times \right]$$

Vlnová rovnice (BL)

$$\left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i \left( \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right) - \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right] \approx \left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i (\hat{g} \mathbf{N})^\times \right]$$

Efekt druhého řádu

Aproximace platná, je-li  
efekt chirality malý

# VLNOVÁ ROVNICE

Condon-Fedorov

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_0 &= \hat{\varepsilon} \mathbf{E}_0 + \frac{1}{c} i \hat{\alpha} \mathbf{H}_0 \\ \mathbf{B}_0 &= \hat{\mu} \mathbf{H}_0 - \frac{1}{c} i \hat{\alpha}^T \mathbf{E}_0\end{aligned}$$

Pomocné  
vztahy

$$\begin{aligned}\hat{\varepsilon} &= \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}_r \\ \hat{\mu} &= \mu_0 \hat{\mu}_r \\ c &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_0 &= (\hat{\varepsilon} + i \varepsilon_0 \mathbf{G}^\times) \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{B}_0 &= \hat{\mu} \mathbf{H}_0\end{aligned}$$

Born-Landau

$$\left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i \left( \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right) - \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right] \mathbf{E}_0 = 0$$

Vlnová rovnice (CF)

$$\left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i (\hat{g} \mathbf{N})^\times \right]$$

Vlnová rovnice (BL)

$$\left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i \left( \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right) - \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right] \approx \left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i (\hat{g} \mathbf{N})^\times \right]$$

Efekt druhého řádu

Aproximace platná, je-li  
efekt chirality malý

# RIGORÓZNÍ POPIS

Condon-Fedorov

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_0 &= \hat{\varepsilon} \mathbf{E}_0 + \frac{1}{c} i \hat{\alpha} \mathbf{H}_0 \\ \mathbf{B}_0 &= \hat{\mu} \mathbf{H}_0 - \frac{1}{c} i \hat{\alpha}^T \mathbf{E}_0\end{aligned}$$

Pomocné  
vztahy

$$\begin{aligned}\hat{\varepsilon} &= \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}_r \\ \hat{\mu} &= \mu_0 \hat{\mu}_r \\ c &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_0 &= (\hat{\varepsilon} + i \varepsilon_0 \mathbf{G}^\times) \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{B}_0 &= \hat{\mu} \mathbf{H}_0\end{aligned}$$

Born-Landau

$$\left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i \left( \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right) - \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right] \mathbf{E}_0 = 0$$

Vlnová rovnice (CF)

$$\left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i (\hat{g} \mathbf{N})^\times \right]$$

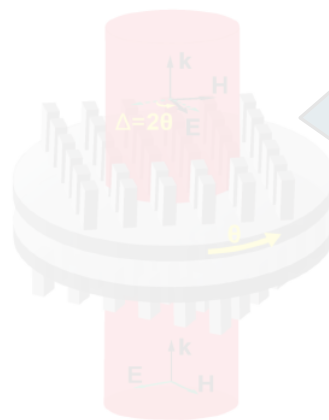
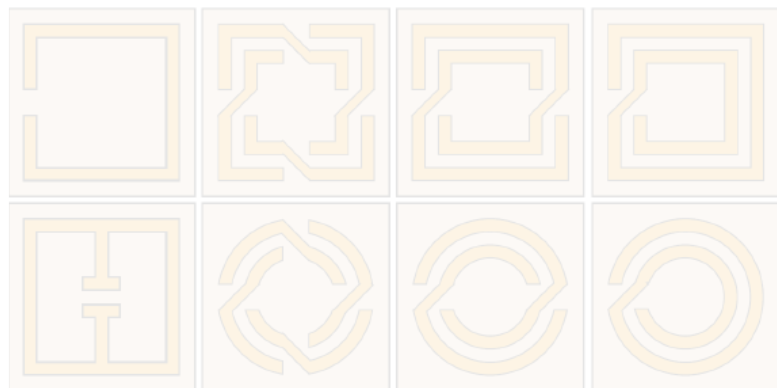
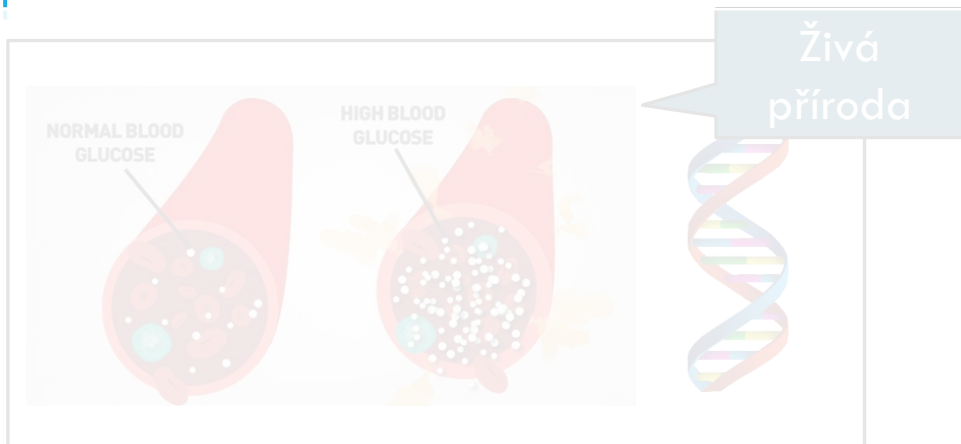
Vlnová rovnice (BL)

$$\left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i \left( \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right) - \hat{\alpha} \hat{\mu}_r^{-1} \hat{\alpha}^T \right] \approx \left[ \hat{\varepsilon}_r + \mathbf{N}^\times \hat{\mu}_r^{-1} \mathbf{N}^\times + i (\hat{g} \mathbf{N})^\times \right]$$

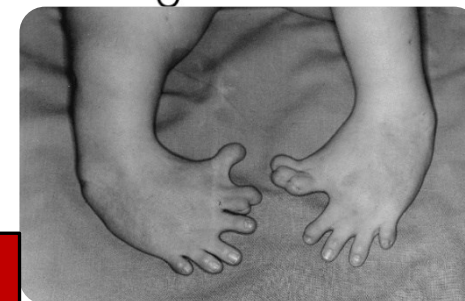
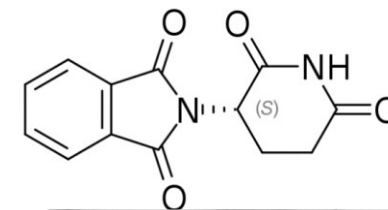
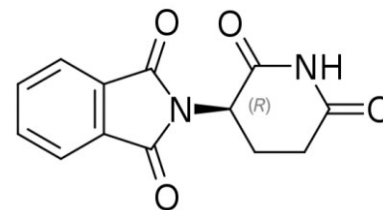
Člen chirality druhého  
řádu

Aproximace platná, je-li  
efekt chirality malý

# CHIRALITA KOLEM NÁS

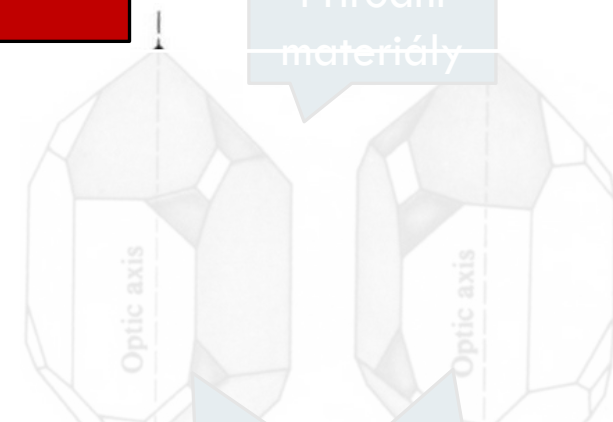


Metamateriály určené pro generaci a kontrolu polarizovaného záření v THz oblasti



Nutnost kontroly, regulace a přísných testů na poli farmakologie a biomedicíny

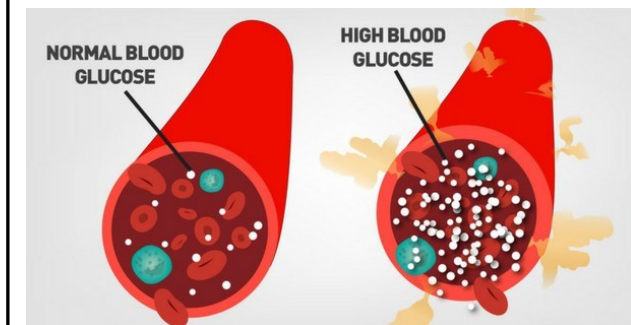
Přírodní materiály



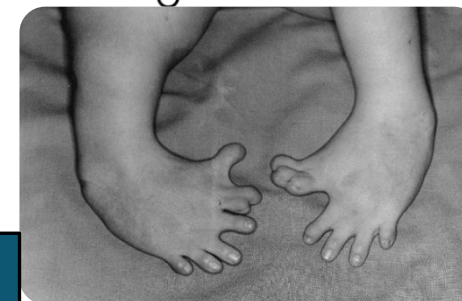
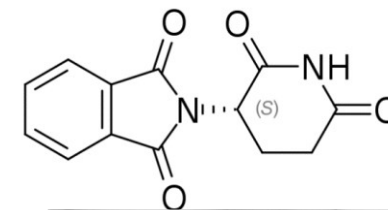
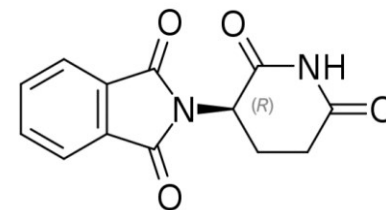
Pravotočivý křemen

Levotočivý křemen

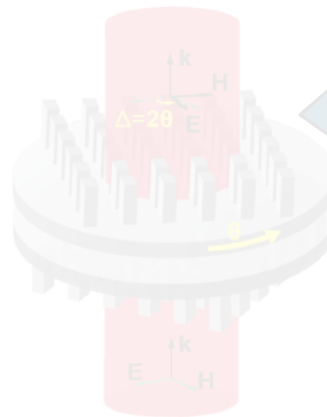
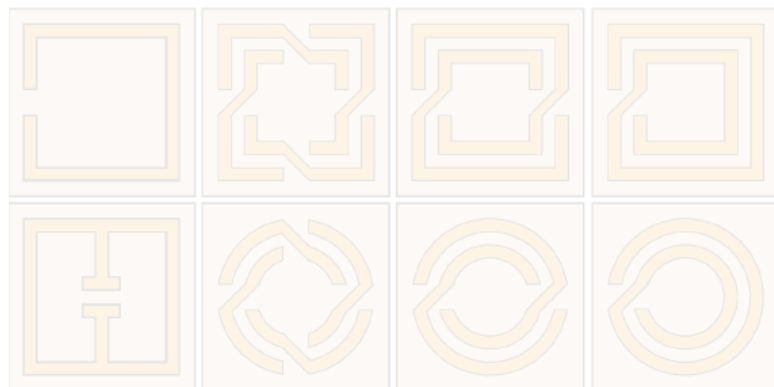
# CHIRALITA KOLEM NÁS



Živá  
příroda



Nutnost kontroly, regulace a  
přísných testů na poli farmakologie  
a biomedicíny



Metamateriály  
určené pro  
generaci a  
kontrolu  
polarizovaného  
záření v THz  
oblasti

Přírodní  
materiály

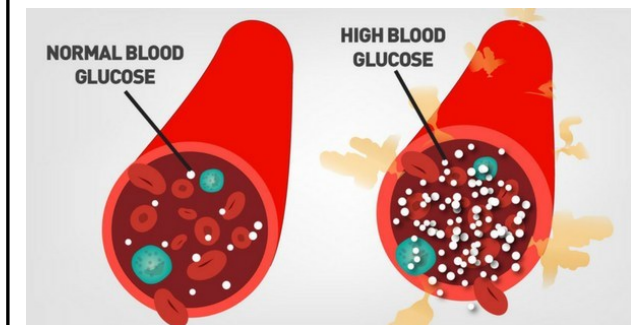


Pravotočivý  
křemen

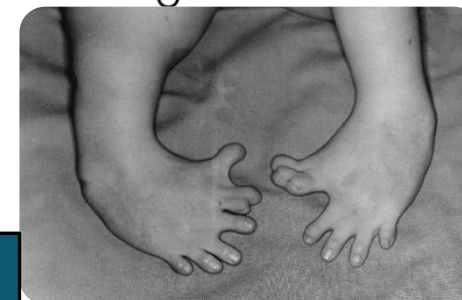
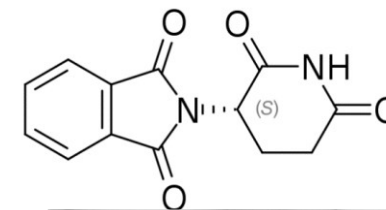
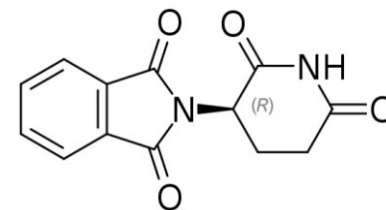


Levotočivý  
křemen

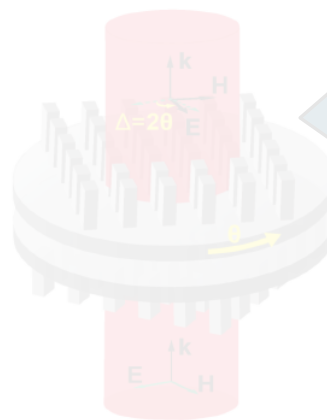
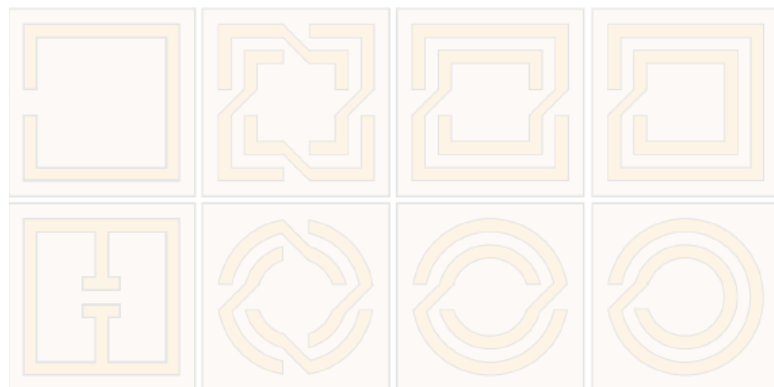
# CHIRALITA KOLEM NÁS



Živá  
příroda

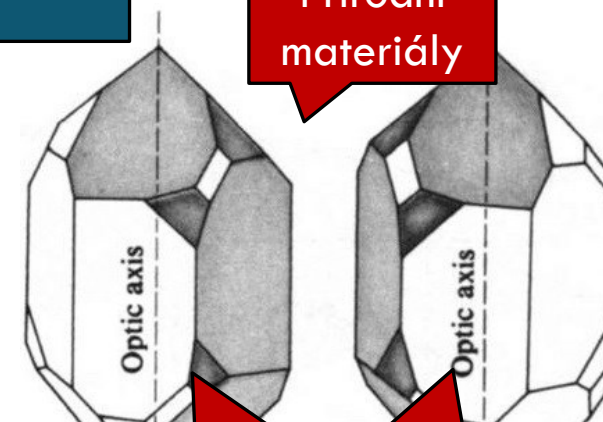


Nutnost kontroly, regulace a  
přísných testů na poli farmakologie  
a biomedicíny



Metamateriály  
určené pro  
generaci a  
kontrolu  
polarizovaného  
záření v THz  
oblasti

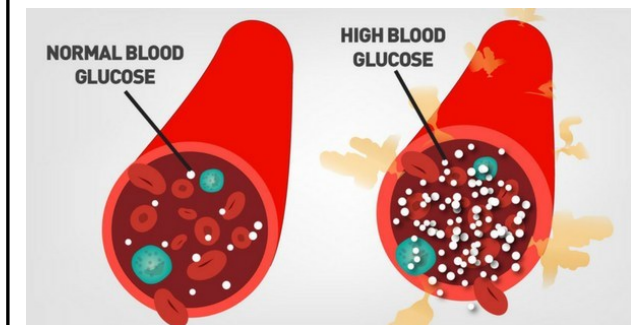
Přírodní  
materiály



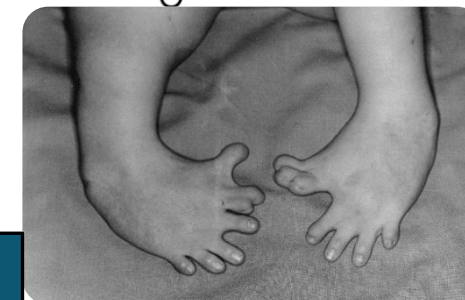
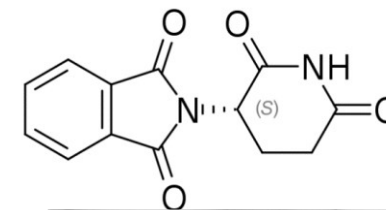
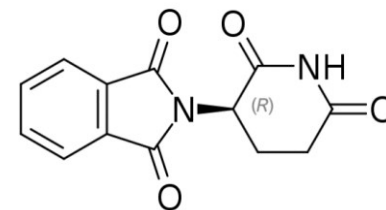
Pravotočivý  
křemen

Levotočivý  
křemen

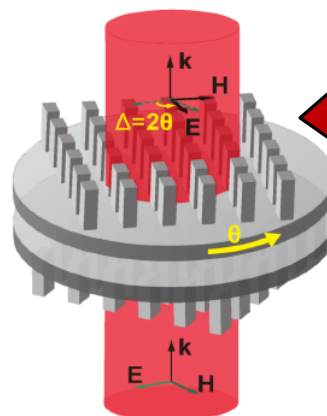
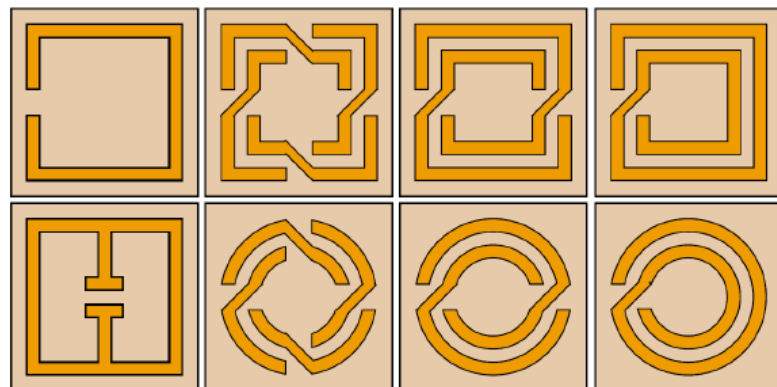
# CHIRALITA KOLEM NÁS



Živá  
příroda

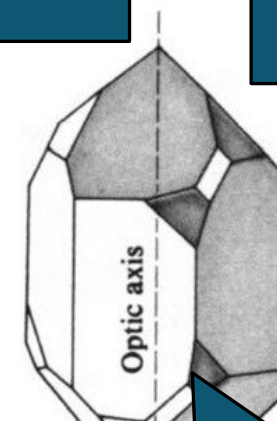


Nutnost kontroly, regulace a  
přísných testů na poli farmakologie  
a biomedicíny

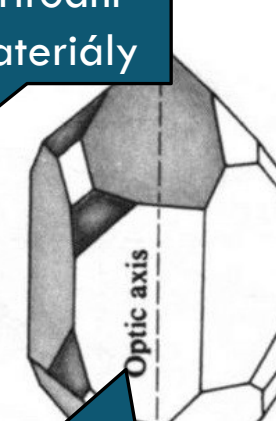


Metamateriály  
určené pro  
generaci a  
kontrolu  
polarizovaného  
záření v THz  
oblasti

Přírodní  
materiály



Pravotočivý  
křemen



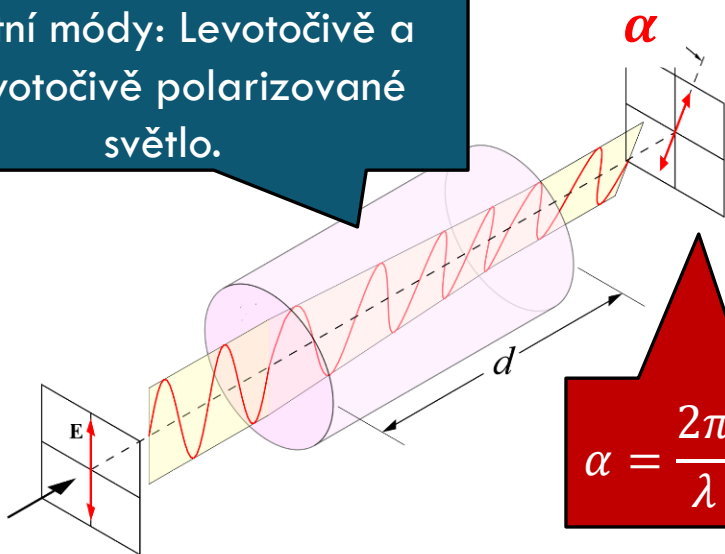
Levotočivý  
křemen

# NOVÁ METODA MĚŘENÍ CHIRALITY KAPALIN

## Standartní polarimetry

- Polarimetry pracující na **jediné vlnové délce** (nejčastěji Na lampa, 589 nm).

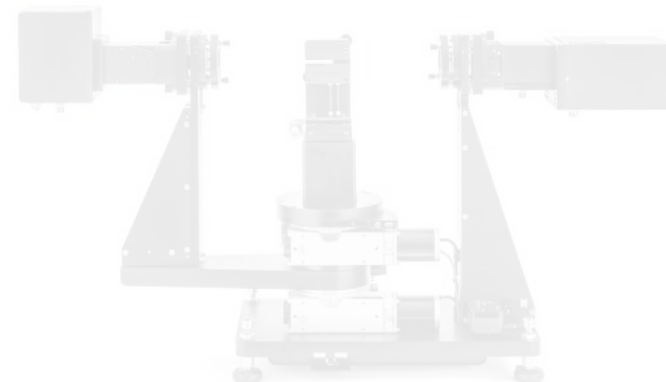
Vlastní módy: Levotočivě a pravotočivě polarizované světlo.



$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} (n_L - n_R) d$$

## Nový přístup: Polarimetrie Muellerovy matice

- **Široký spektrální rozsah** (193–1700 nm)
- Velmi rychlé měření
- Vysoká přesnost
- Absolutní určení úhlu rotace roviny polarizovaného světla ( $\alpha + 2k\pi$ )

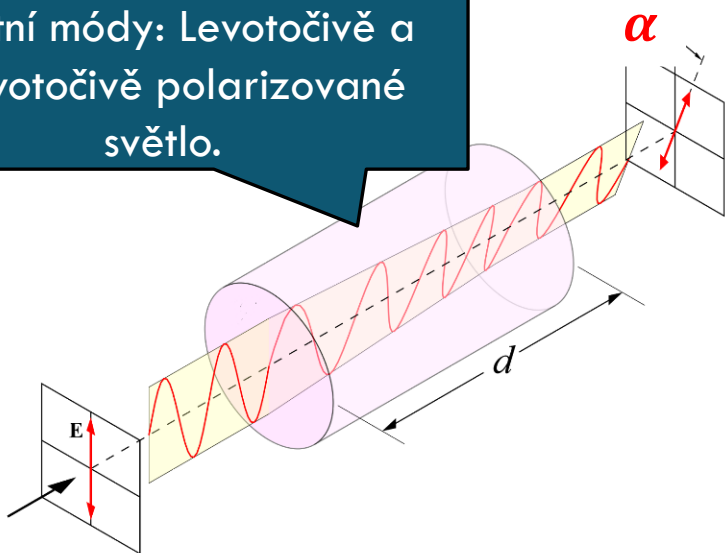


# NOVÁ METODA MĚŘENÍ CHIRALITY KAPALIN

## Standartní polarimetry

- Polarimetry pracující na jediné vlnové délce (nejčastěji Na lampa, 589 nm).

Vlastní módy: Levotočivě a pravotočivě polarizované světlo.

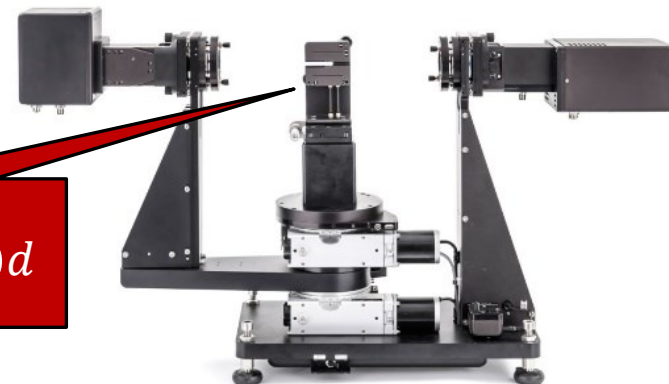


## Nový přístup:

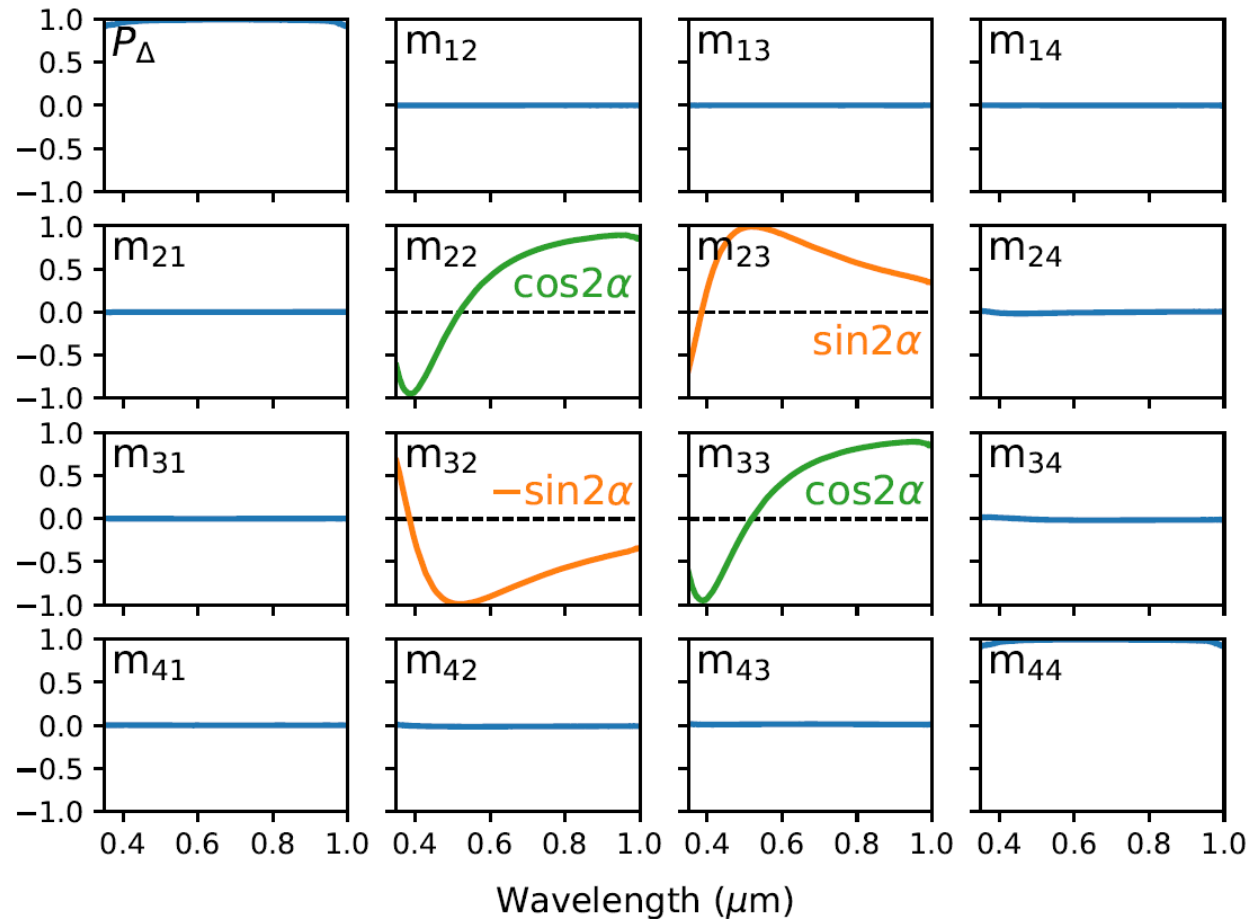
## Polarimetrie Muellerovy matice

- **Široký spektrální rozsah** (193–1700 nm)
- Velmi rychlé měření
- Vysoká přesnost
- Absolutní určení úhlu rotace roviny polarizovaného světla ( $\alpha + 2k\pi$ )

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} (n_L - n_R) d$$



# MUELLEROVA MATICE CHIRÁLNÍCH KAPALIN

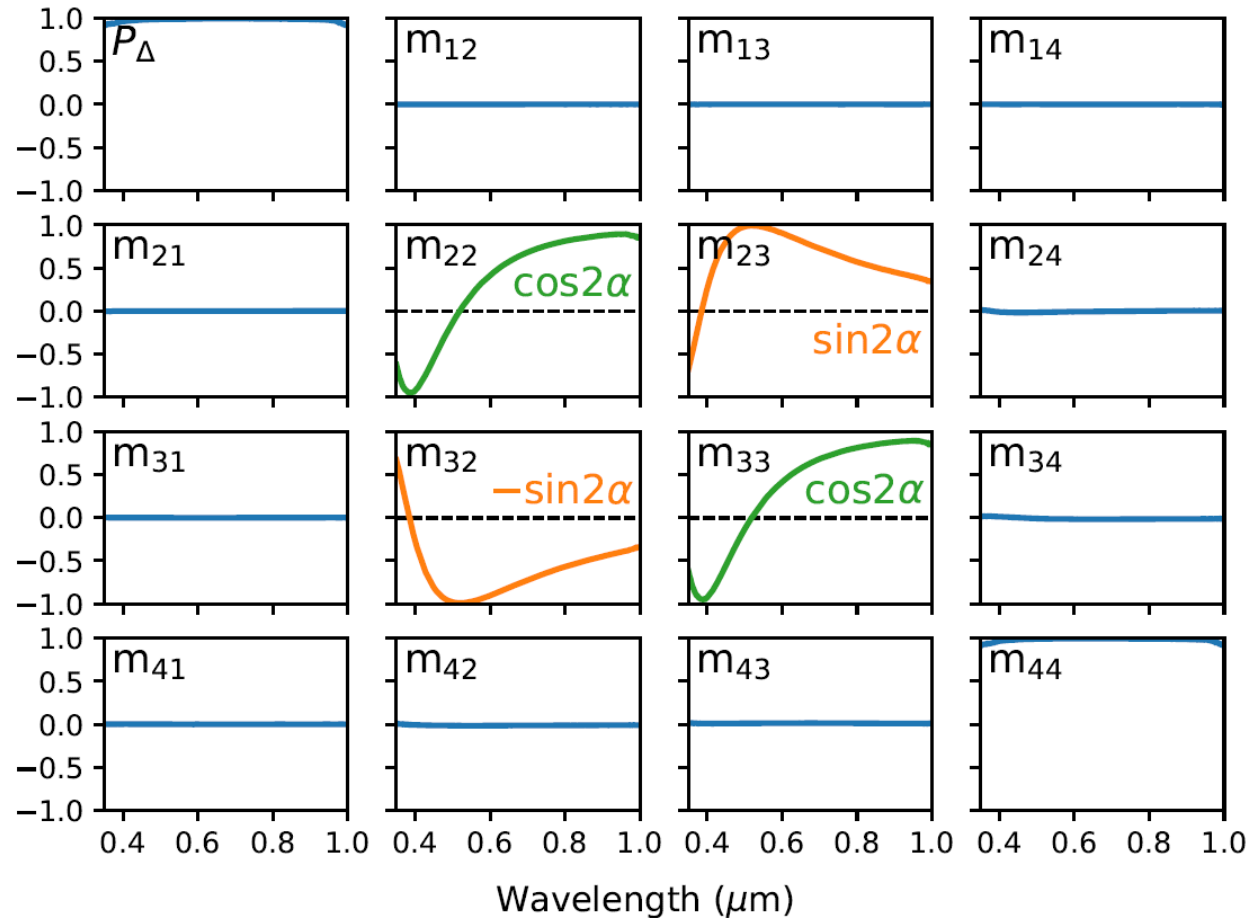


$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ 0 & -\sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- Spektrální měření:  
určení  $\alpha + 2k\pi$

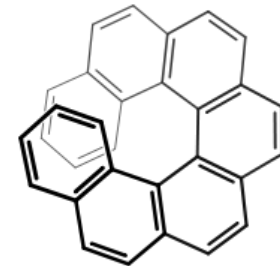
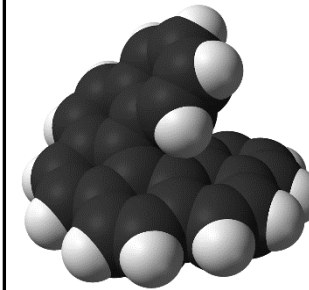


# MUELLEROVA MATICE CHIRÁLNÍCH KAPALIN



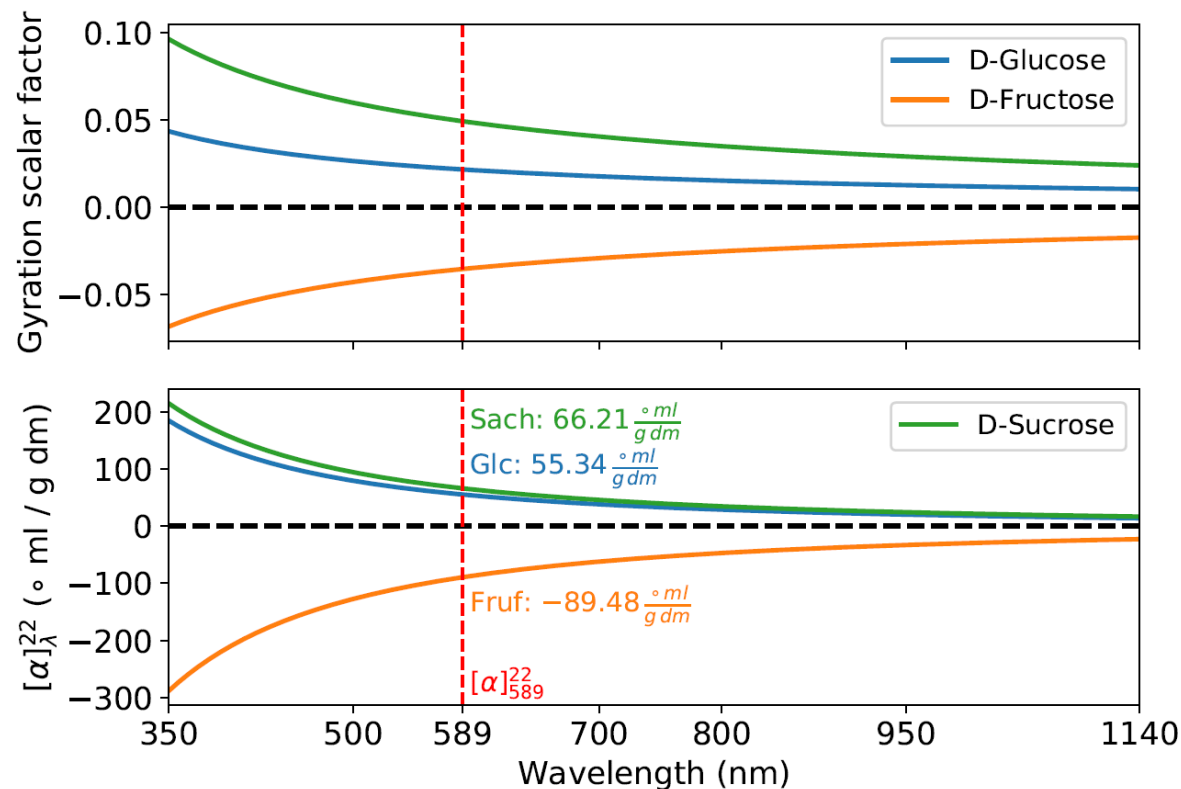
$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ 0 & -\sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- Spektrální měření:  
určení  $\alpha + 2k\pi$



$$[\alpha]_{\lambda}^T \sim 9600 \frac{^{\circ}\cdot\text{ml}}{\text{g}\cdot\text{dm}} \text{ (HEL13)}$$

# SPECIFICKÁ STÁČIVOST



$$\alpha_{\text{obs}} = \frac{\pi G}{2n\lambda}$$

$$G(\lambda) = \frac{A_i \lambda^3}{(\lambda^2 - B_i^2)^2}$$

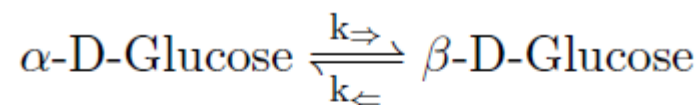
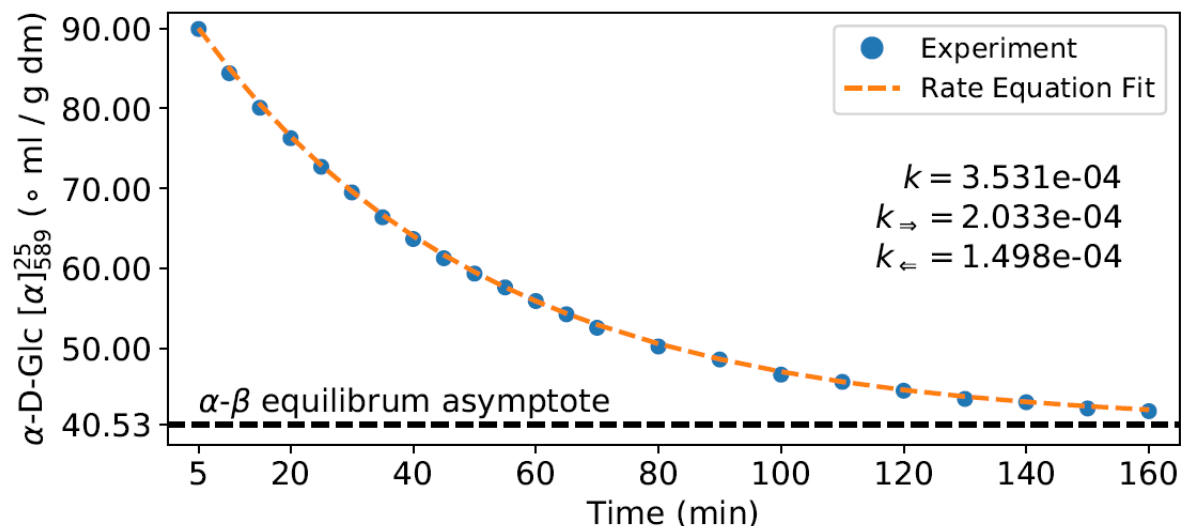
$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^N \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - B_i^2}$$

| Roztok (0.25 M) | Disp. Model | Tab. [1] |
|-----------------|-------------|----------|
| D-(+)-Glc       | 55.34       | 52.70    |
| D-(-)-Fruf      | -89.48      | -92.00   |
| D-(+)-Sach      | 66.21       | 66.37    |

[1] Rumble, J. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2020, 101. ed.

**Vala**, Mičica, Postava, Pištora. *Optical activity temperature-dependent measurements of chiral solutions using Mueller matrix spectroscopic ellipsometry*. Proc. SPIE 10976, 21. CPS, 2018

# KINETIKA MUTAROTACE



$$\frac{d[\alpha]}{dt} = (k_{\Rightarrow} + k_{\Leftarrow})[\alpha] + k_{\Leftarrow}[\alpha]_0$$

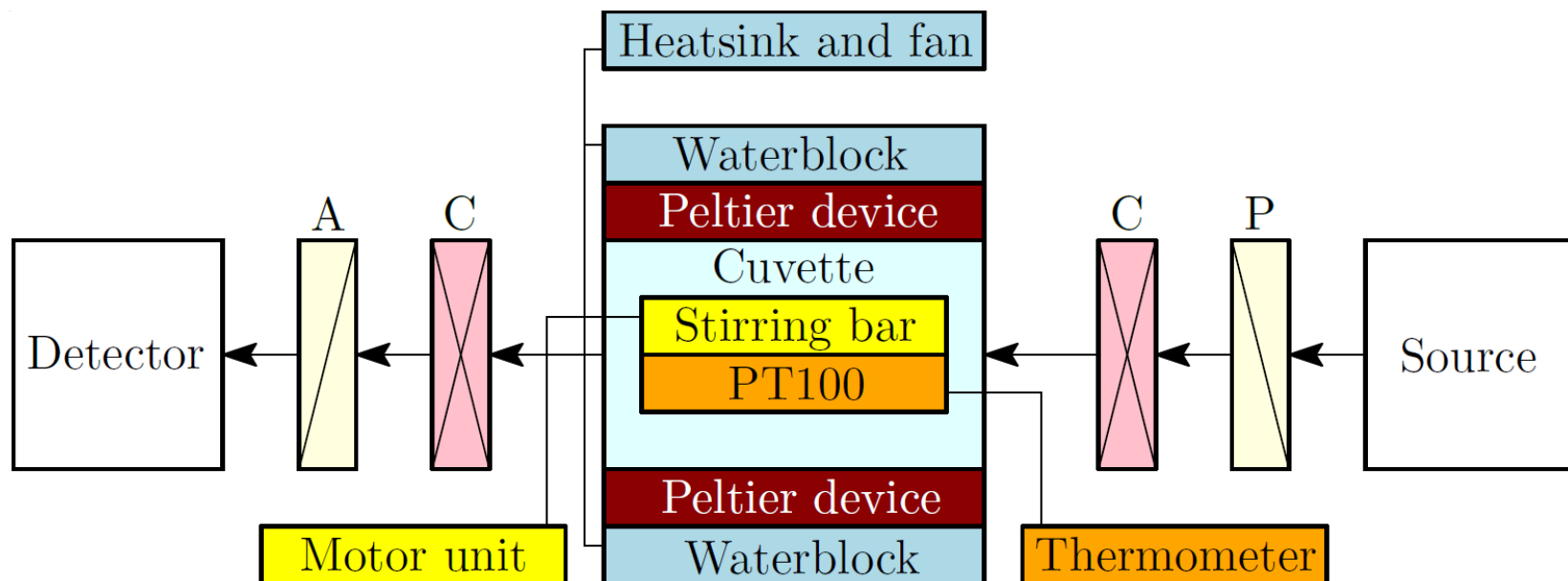
$$[\alpha] = [\alpha]_{\text{eq}} + ([\alpha]_0 - [\alpha]_{\text{eq}}) e^{-kt}$$

$$k_{\Leftarrow} = \frac{[\alpha]_{\text{eq}}}{[\alpha]_0} k \quad k_{\Rightarrow} = \left(1 - \frac{[\alpha]_{\text{eq}}}{[\alpha]_0}\right) k$$

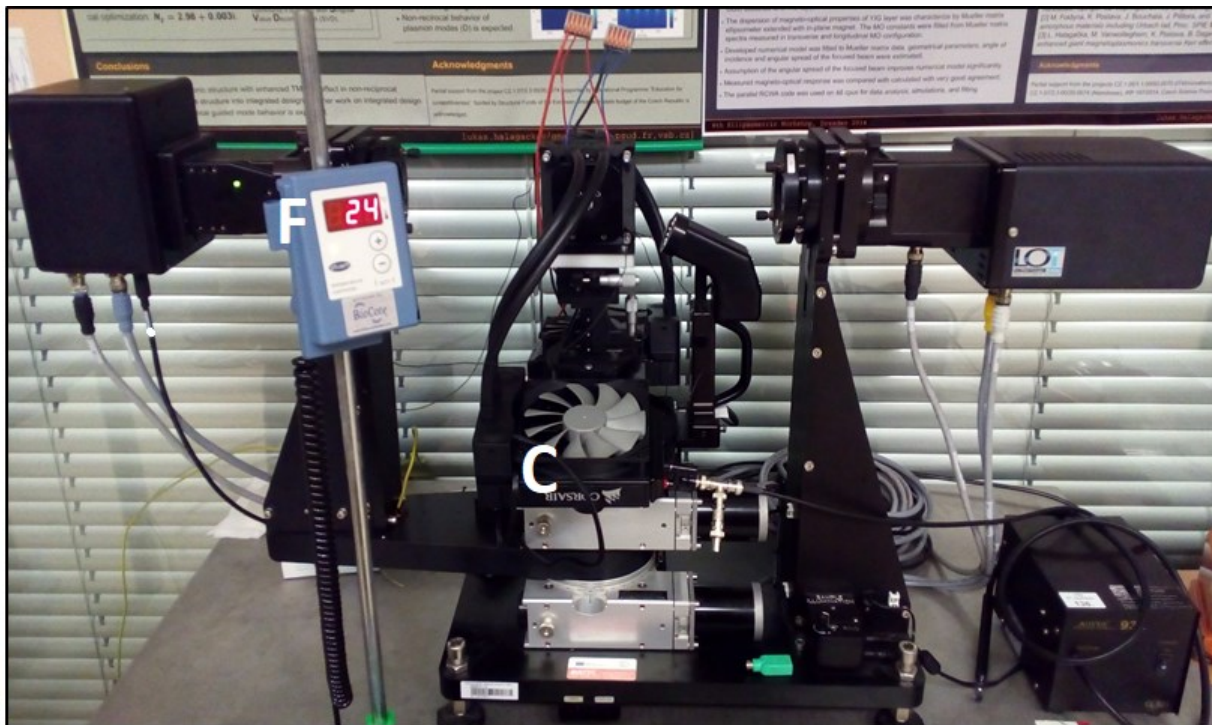
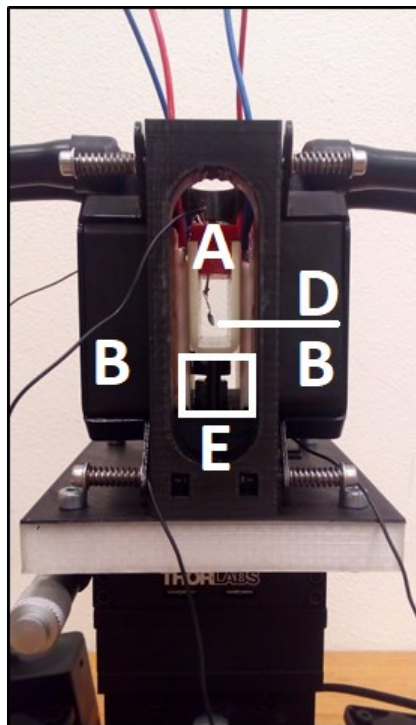
| Konstanta ( $s^{-1}$ )       | Tato práce            | Kendrew [2]           | Lin [3]               |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $k$                          | $3.531 \cdot 10^{-4}$ | $2.473 \cdot 10^{-4}$ | $7.670 \cdot 10^{-5}$ |
| $k_{\Rightarrow}$ (dopředná) | $2.033 \cdot 10^{-4}$ | $9.028 \cdot 10^{-5}$ | $2.760 \cdot 10^{-5}$ |
| $k_{\Leftarrow}$ (zpětná)    | $1.498 \cdot 10^{-4}$ | $1.570 \cdot 10^{-4}$ | $4.910 \cdot 10^{-5}$ |

[2] Kendrew et al. *Proc. R. Soc. London A.* vol. 176, 1940

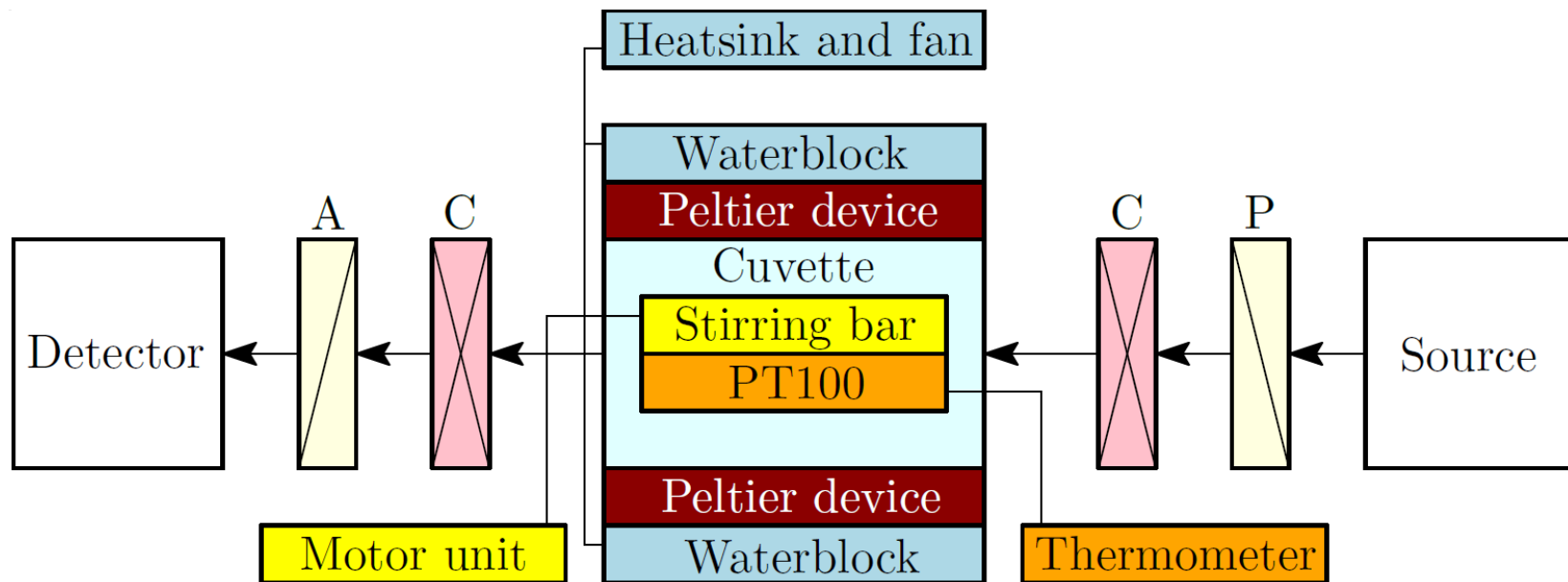
[3] Lin et al. *J. Phys. Chem. A.* vol. 114, 2010



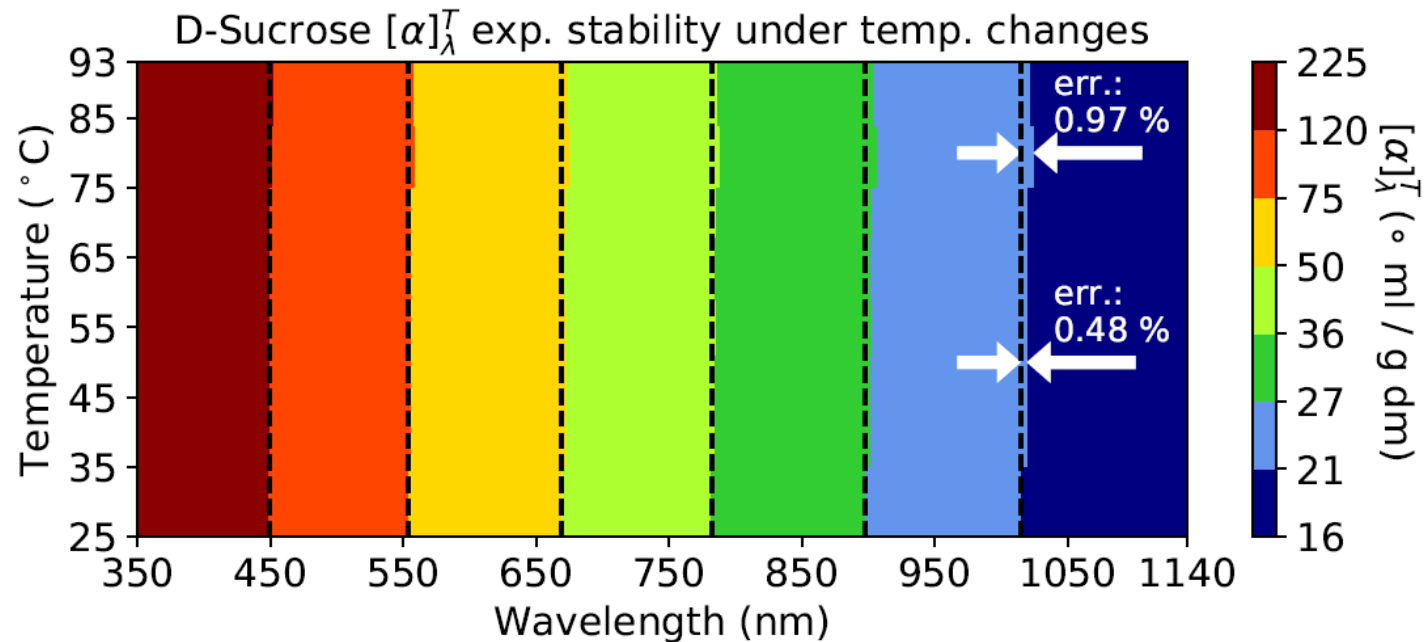
# TEPLOTNÍ ZÁVISLOST OPTICKÉ AKTIVITY



- A** – Kuveta
- B** – Peltierovy články s vodním chlazením
- C** – Ventilátory chlazení
- D** – PT100 teplotní čidlo
- E** – Motor míchadla
- F** – Teploměr



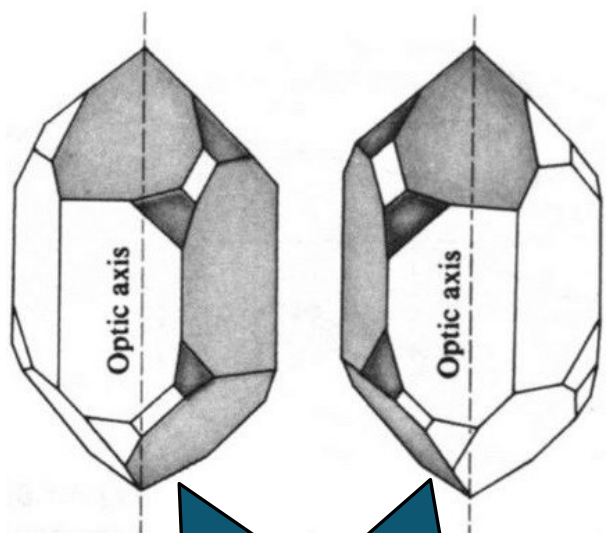
# TEPLOTNĚ ZÁVISLÁ MĚŘENÍ



## Vysoká stabilita

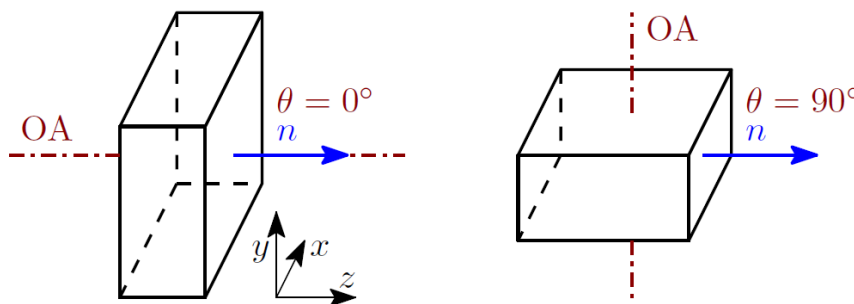
- Nepřesnosti vzniklé v netěsnostech kyvety
- Stabilita měření více než 99 %**

# CHIRALITA KŘEMENNÝCH FÁZOVÝCH DESTIČEK



Pravotočivý  
křemen

Levotočivý  
křemen



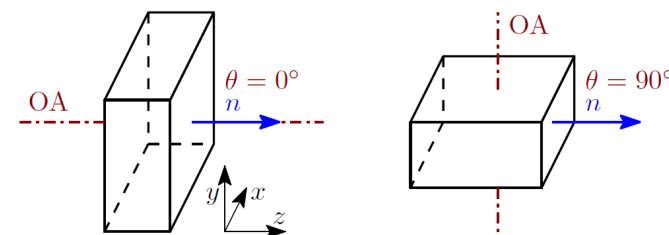
$$\left( \epsilon + \mathbf{m}^\times \mathbf{m}^\times + i [\mathbf{g}\mathbf{m}]^\times - \alpha \alpha^T \right) \mathbf{E} = 0$$

- Výpočet vlastních módů na základě **Condonova-Fedorova přístupu**

Fedorov, F. I. *Теория гиротропии. (Theory of gyrotropy)*. 1963

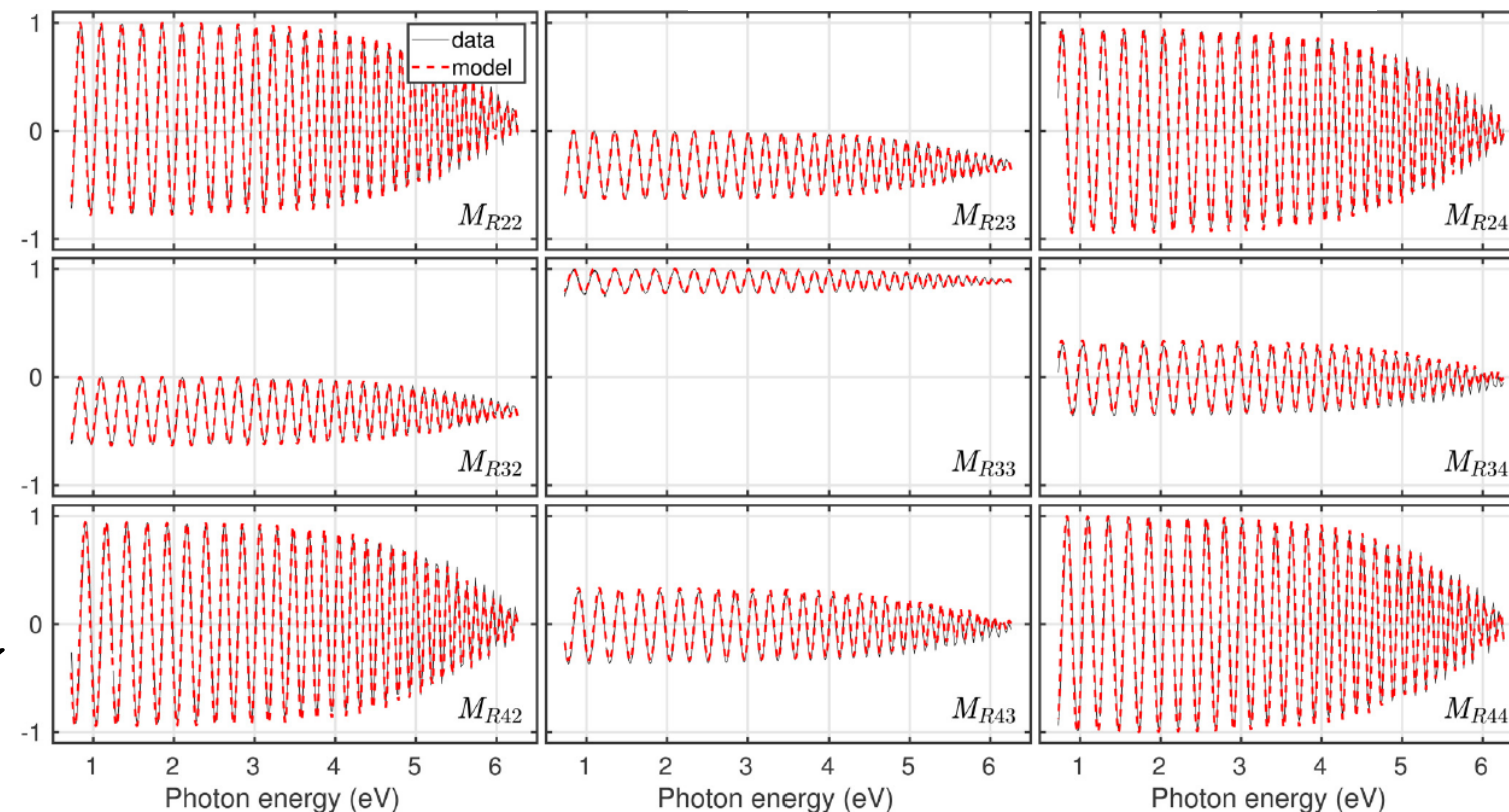
- Vliv konfigurace experimentu na **projev chirality v uniaxiálním materiálu**

# MODEL MUELLEROVY MATICE



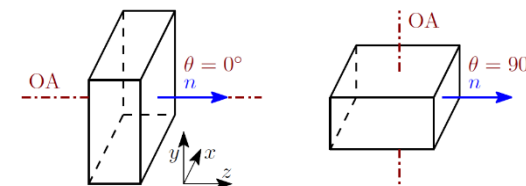
- Model Muellerovy matice standartního **lineárního retardéru**
- Vliv konečné šířky monochromátoru
- **Určení absolutního retardačního úhlu a azimutu destičky**

Spolupráce s průmyslovým podnikem Meopta Přerov

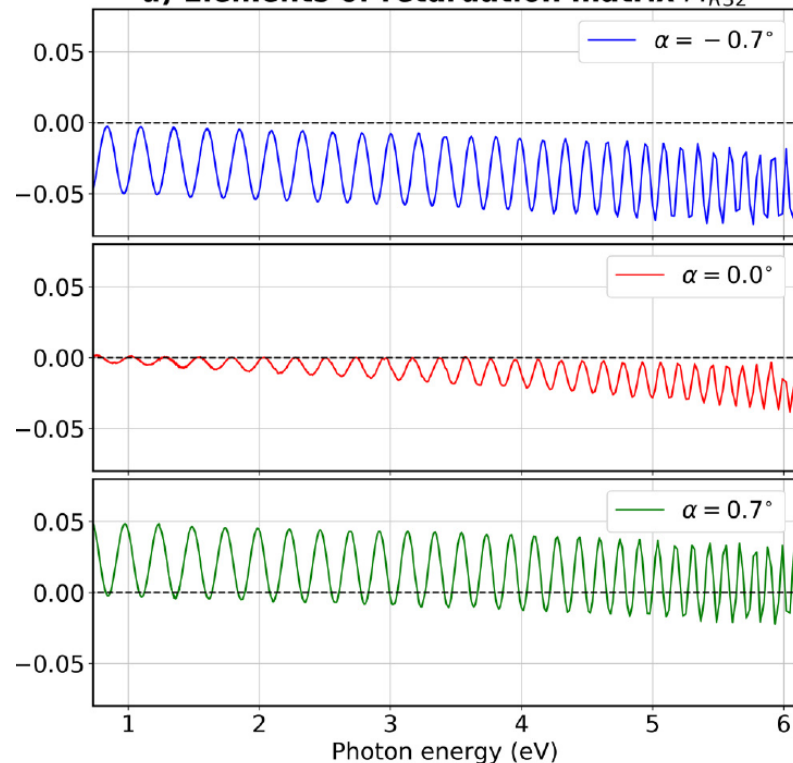


Koleják, **Vala**, Postava, Provazníková, Pištora. *Mueller matrix ellipsometry of waveplates for control of their properties and alignment* J. Vac. Sci. Technol. B, 38(1), 2020

# CHIRALITA VE FÁZOVÝCH DESTIČKÁCH



a) Elements of retardation matrix  $M_{R32}$

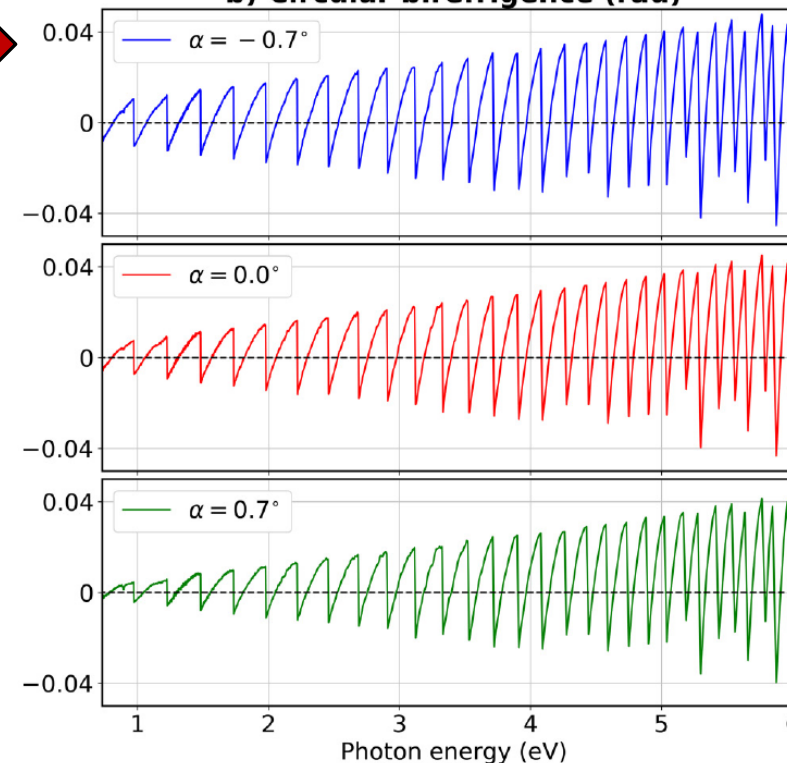


- **Lu-Chipmanův rozklad:**

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{\Delta} \mathbf{M}_R \mathbf{M}_D$$

- Výpočet kruhového dvojlomu
- Důkaz projevu chirality při šíření fázovou destičkou kolmo! na optickou osu

b) Circular birefringence (rad)



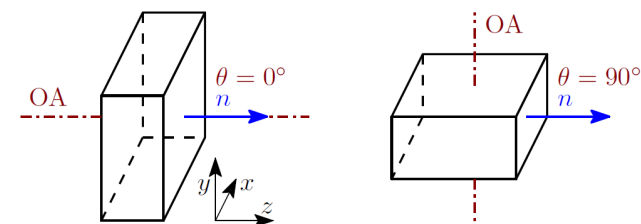
Koleják, **Vala**, Postava, Provazníková, Pištora. *Mueller matrix ellipsometry of waveplates for control of their properties and alignment* J. Vac. Sci. Technol. B, 38(1), 2020

# MODEL MUELLEROVY MATICE

$$\mathbf{M}_{R,EL}(\varphi, \Delta, \kappa) = \mathbf{M}_{R,LIN}(\varphi, \Delta) + \mathbf{N}_{OA}(\varphi, \kappa)$$

$$\mathbf{M}_{R,LIN}(\varphi, \Delta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\varphi + \cos \Delta \sin^2 2\varphi & (1 - \cos \Delta) \sin 2\varphi \cos 2\varphi & -\sin 2\varphi \sin \Delta \\ 0 & (1 - \cos \Delta) \sin 2\varphi \cos 2\varphi & \sin^2 2\varphi + \cos \Delta \cos^2 2\varphi & \cos 2\varphi \sin \Delta \\ 0 & \sin 2\varphi \sin \Delta & \cos 2\varphi \sin \Delta & \cos \Delta \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{N}_{OA}(\varphi, \kappa) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\kappa \sin \Delta & 4\kappa \cos 2\varphi \sin^2 \frac{\Delta}{2} \\ 0 & 2\kappa \sin \Delta & 0 & 4\kappa \sin 2\varphi \sin^2 \frac{\Delta}{2} \\ 0 & 4\kappa \cos 2\varphi \sin^2 \frac{\Delta}{2} & 4\kappa \sin 2\varphi \sin^2 \frac{\Delta}{2} & 0 \end{bmatrix}$$



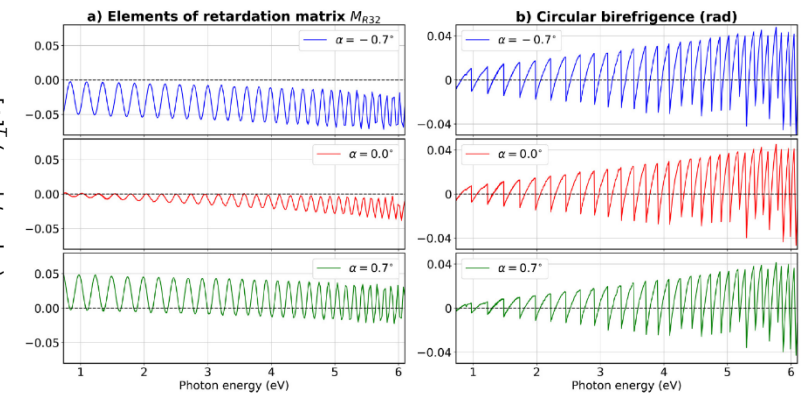
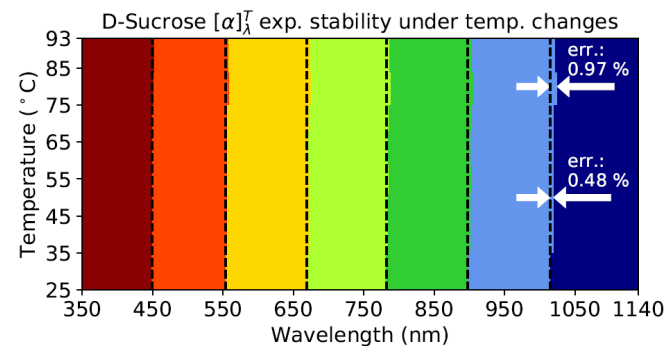
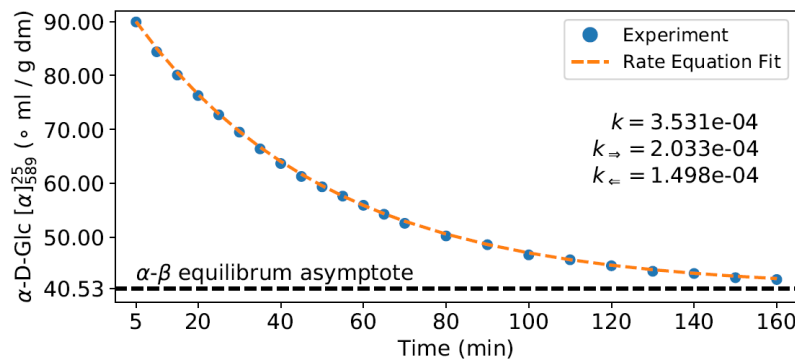
MM lineárního retardéru:  
 $\varphi$  ... úhel natočení destičky  
 $\Delta$  ... retardační úhel destičky

Matice efektu optické aktivity:  
 $\varphi$  ... úhel natočení destičky  
 $\Delta$  ... retardační úhel destičky  
 $\kappa$  ... elipticita systému

# ZÁVĚR A PERSPEKTIVA

## Hlavní dosažené výsledky

- Rigorózní přístup k popisu optické aktivity v biisotropních a bianisotropních prostředích
- **Měření a popis** stacionárních i kinetických jevů v **chirálních kapalinách** (biisotropních prostředích)
- Popis a **model** bianisotropních **fázových destiček** v konfiguraci **OA kolmo** na směr šíření



## Plán do budoucnosti

- Měření **hysterezních smyček** mutarotačních reakcí v závislosti na teplotě
- **Rigorózní model** Muellerovy matice zahrnující optickou aktivitu
- Rozšíření spektrálního měření do **THz oblasti**

## Publikační činnost

- **Vala** et al. *Proc. SPIE 10976*, 21. CPS, 2018
- Gryga, **Vala**, et al. *Opt. Mat. Express*, vol. 9, 2019
- Kolečák, **Vala**, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 38(1), 2020