UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Estudo de Propriedades Óptica Não-Lineares de Aminoácidos

José Joatan Rodrigues Júnior

**Tese apresentada ao Instituto de Física de São
Carlos, da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em Ciências: Física
Aplicada.**

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio

São Carlos

2003

USP/IFSC/SBI

8-2-001514

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Rodrigues Jr., José Joatan

Estudo de Propriedades Óptica Não-Lineares de Aminoácidos / José Joatan

Rodrigues Júnior – São Carlos, 2003-07-26

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2003 – páginas: 110

Área: Física Aplicada

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio

1. Aminoácidos. 2. Cristais orgânicos. 3. Efeitos ópticos não-lineares. 4. Óptica não-linear.

I. Título

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSÉ
JOATAN RODRIGUES JUNIOR, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE
SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26-06-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio (Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto – IF/USP

Prof. Dr. Mauricio da Silva Baptista – IQ/USP

Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen – IQSC/USP

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez – IFSC/ USP

*Na seca inclemente do nosso Nordeste
o sol é mais quente e o céu mais azul
e o povo se achando sem pão e sem veste
viaja à procura das terras do Sul
(...) Porém, quando chove, tudo é riso e festa
O campo e a floresta prometem fartura
Escutam-se as notas agudas e graves
Do canto das aves louvando a natureza.
Patativa do Assaré*

**A minha esposa Elvira pelo
apoio, amor e incentivo, que
são fundamentais na minha
vida.**

Agradecimentos

- Ao prof. Sérgio Carlos Zilio pela orientação e ajuda, fundamentais para a realização deste trabalho.
- Ao grande amigo Cleber pela amizade sincera e o grande apoio, fundamentais na vida em São Carlos e na realização deste trabalho.
- Ao Lino Misoguti, outro grande amigo, e agora primo, que igualmente contribuiu com amizade e apoio desde o mestrado, com participação fundamental na realização deste trabalho.
- À toda minha família, que perto ou a distância sempre deu apoio e incentivo, em especial aos meus pais, Joatan e Celina, pelo amor e dedicação aos seus filhos, temos muita sorte de tê-los como pais.
- Ao amigo Newton, com quem já resolvi os problemas do Brasil dezenas de vezes, pela amizade e ajuda sempre que necessária.
- Ao amigo Leonardo, o Tchê dos programas, pela ajuda e amizade, além de manter o laboratório sempre em ordem.
- Aos demais amigos do laboratório: Paulo, Acácio, Daniel, Marcos, Jairo, Fábio e Leandro pelo espírito de grupo e companheirismo, que fazem da pesquisa um trabalho mais produtivo e agradável.
- Ao David e à Debora Balogh pela ajuda nos assuntos químicos.
- Aos amigos Carlos, Claudia, Pedro Bruno e Aninha pela amizade de toda a família e os cafezinhos nos finais de semana.
- Aos técnicos do Grupo de Polímeros, Níbio e Bertho pela irradiação dos cristais.

- Ao prof. Antônio José e o Ronny pelas medidas e explicações sobre EPR.
- Ao prof. Antônio Carlos Hernandes pelo empréstimo do sistema de crescimento de cristais.
- Aos demais professores e colegas do IFSC que contribuíram para minha formação.
- Às secretárias e técnicos: Isabel, Gláucia, André, Evaldo.
- Ao serviço de biblioteca do IFSC pela eficiência e presteza nos serviços.
- Ao serviço de gráfica do IFSC pela presteza nos serviços.
- À oficina mecânica do IFSC pela atenção e qualidade nos serviços.
- Ao pessoal da Oficina de Óptica pela presteza nos serviços e amizade.
- À CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro que possibilitaram a execução deste trabalho.
- Por fim, a todas as pessoas e instituições que colaboraram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	V
Resumo.....	VI
Abstract.....	VII
1 – Introdução.....	1
1.1 – Referências.....	7
2 – Efeitos ópticos não-lineares.....	8
2.1 – Polarização não-linear.....	9
2.2 – Susceptibilidade não-linear.....	12
2.3 – Efeitos não-lineares de terceira ordem.....	17
2.4 – A técnica de varredura z.....	19
2.5 – Referências.....	25
3 – Propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem de aminoácidos.....	26
3.1 – Os aminoácidos estudados.....	27
3.2 – Propriedades ópticas de terceira ordem de aminoácidos.....	28
3.3 – Referências.....	37
4 – Influencia do pH na refração não-linear de aminoácidos.....	38
4.1 – Características químicas dos aminoácidos.....	39
4.2 – Estudo da influência do pH na não linearidade de terceira ordem.....	41
4.3 – Referências.....	48
5 – Propriedades ópticas de cristais de L-treonina.....	49

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Esquema do experimento de geração de segundo harmônico feito por Franken *et al.*

Figura 2.2 – Esquema de uma medida de varredura Z. A transmitância em uma abertura, localizada no campo distante, é medida em função da posição da amostra, que é transladada entorno do foco do feixe. Na figura também são apresentados dois sinais típicos de varredura z: para materiais com $n_2 > 0$ (azul) e para materiais com $n_2 < 0$ (vermelho).

Figura 3.1 – Estrutura química dos aminoácidos estudados.

Figura 3.2 – Arranjo experimental para a medida de n_2 . No nosso experimento temos um laser pulsado em 775 nm, com uma taxa de repetição de 1 kHz e com pulsos com duração de 150 fs.

Figura 3.3 – Refração de um feixe de luz incidindo em uma amostra espessa.

Figura 3.4 – Refração de um feixe de luz incidindo em uma amostra espessa formada por três camadas de materiais distintos.

Figura 3.5 – Curva de varredura Z para solução de L-prolina (●) e para água pura (o).

Figura 3.6 – Segunda hiperpolarizabilidade dos aminoácidos, teórica (o) e experimental (●).

Figura 4.1 – Forma estrutural típica dos aminoácidos, que se diferenciam entre si pelo grupo R.

Figura 4.2 – Curva de titulação típica de aminoácidos.

Figura 4.3 – Estruturas molecular predominantes de L-prolina, L-serina e L-arginina em pH = 7,0. ● C; ● O; ● N; ○ H.

5.1 – Cristais de L-treonina.....	50
5.2 – Crescimento dos cristais de L-treonina.....	51
5.3 – Propriedades óptica lineares de cristais de L-treonina.....	55
5.4 – Propriedades ópticas de terceira ordem.....	57
5.5 – Propriedades ópticas de cristais de L-treonina irradiados.....	61
5.6 – Referências.....	64
6 – Determinação da primeira hiperpolarizabilidade de moléculas orgânicas.....	66
6.1 – Espalhamento hiper-Rayleigh.....	67
6.2 – A técnica de espalhamento hiper-Rayleigh.....	75
6.3 – Medidas de β de moléculas de porfirinas.....	78
6.4 – Medidas de β de moléculas de corantes orgânicos	84
6.5 – Referências.....	88
7 – Conclusões.....	90
Apêndices:	
A – Propagação de luz em meios anisotrópicos.....	95
A.1 – Elipsóide de índices.....	95
A.2 – Propagação de uma onda plana em um meio anisotrópico.....	100
A.3 – Superfície normal.....	103
A.5 – Referências.....	108
B – Trabalhos publicados e submetidos no decorrer da tese.....	109

Figura 4.4 – Curvas de titulação dos aminoácidos estudados obtidas com a adição de HCl (azul) e NaOH (vermelho).

Figura 4.5 – Sinal de varredura Z para L-prolina em pH = 8,4 (●) e para a sua referência (○).

Figura 4.6 – Variação de ΔT_{pv} em função do pH para os três aminoácidos estudados: (a) L-prolina, (b) L-serina e (c) L-arginina.

Figura 5.1 – Morfologia dos cristais de L-treonina, com a indicação dos eixos cristalográficos a, b e c. Existe um plano de clivagem paralelo ao eixo b que é usado como referencial durante o processamento do cristal.

Figura 5.2 – Cristal de L-treonina crescido por evaporação lenta do solvente.

Figura 5.3 – Sistema de crescimento por abaixamento lento da temperatura. Onde o controlador permite taxas de variação de temperatura a partir de 0,01 °C / h.

Figura 5.4 – Espectros de absorção do cristal de L-treonina nas direções x (preto), y (vermelho) e z (azul). O intervalo de transparência vai de 250 a 1200 nm.

Figura 5.5 – Índices de refração de cristais de L-treonina em função do comprimento de onda e o ajuste usando a equação de Sellmeier.

Figura 5.6 – Sinal da medida de varredura Z em cristais de L-treonina com a polarização da luz nas direções x, y e z.

Figura 5.7 - Dependência do índice de refração linear e não-linear em função da direção de polarização da luz incidente. A característica de um cristal biaxial negativo é observada para os dois índices, linear e não-linear.

Figura 5.8 – Índice de refração não-linear de cristais de L-treonina em função do comprimento de onda.

Figura 5.9 – Espectro de absorção do cristal de L-treonina irradiado, com a polarização nas direções x, y, z. Observa-se a presença de bandas na região do azul.

Figura 5.10 - Índice de refração não-linear de cristais de L-treonina irradiado em função do comprimento de onda.

Figura 6.1 – Relação entre os sistemas de coordenadas do laboratório e molecular de uma molécula típica com não linearidade de segunda ordem.

Figura 6.2 – Medida típica de HRS realizada com pNA em duas concentrações distintas: (●) $7,4 \times 10^{19}$ e (●) $4,7 \times 10^{19}$ moléculas / cm³.

Figura 6.3 – Esquema do arranjo experimental de HRS. O laser operando 1064 nm, com pulsos de duração de 10 ns excita a amostra A. O sistema de detecção do sinal é promovido pelas lentes L2 e L3 e pela fotomultiplicadora D2 ligada ao Box Car.

Figura 6.4 – Estrutura molecular da porfirina base livres (a) e da metaloporfirina de zinco (b).

Figura 6.5 – Espectros de absorção da TPyP e ZnTPyP.

Figura 6.6 – Sinal de HRS da TPyP e do pNA. A inclinação das retas de ajuste é dada por α .

Figura 6.7 – Medidas de HRS de pNA e TPyP sem variação de intensidade. O β calculado da TPyP a partir das inclinações α das retas foi de 2147×10^{-30} esu.

Figura 6.8 – Medidas de HRS de pNA e ZnTPyP sem variação de intensidade. O β calculado da ZnTPyP a partir das inclinações α das retas foi de 5797×10^{-30} esu.

Figura 6.9 – Estrutura molecular dos corantes estudados. As moléculas podem ter diferentes grupos R que são: H, CH₃ e OCH₃.

Figura 6.10 – Espectro de absorção das moléculas de corante estudadas.

Figura 6.11 – Medidas de HRS dos corantes estudados e da referência, pNA.

Figura A.1 – Elipsóide de índices ou indicatriz óptica de um cristal anisotrópico.

Figura A.2 – Indicatriz biaxial para cristais positivos e negativos.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Figura A.3 – Curva de nível da superfície normal no plano $k_z = 0$. O índice de refração para os raios ordinários e extraordinário são determinados pela interseção da direção de propagação e as duas curvas, a circunferência (raio ordinário) e a elipse (raio extraordinário).

Figura A.4 – Curva de nível da superfície normal no plano $k_y = 0$, que contém os eixos ópticos.

Figura A.5 – Representação gráfica das curvas de nível no plano $k_x = 0$.

Figura A.6 – Curvas de nível da superfície normal do índice de refração. As interseção da direção de propagação com as curvas indicam os índices de refração das duas polarizações da onda que propaga no cristal.

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Valores de n_2 e γ , medido e teórico, para os aminoácidos estudados.

Tabela 5.1 – Parâmetros da equação de Sellmeier para cristais de L-treonina.

Tabela 6.1 – Valores do β das moléculas de comrante usando o pNA como referência.

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas não lineares de aminoácidos utilizando pulsos de laser com duração de femtossegundos. O índice de refração não linear (n_2) da L-alanina, L-prolina, L-serina, L-treonina e L-arginina em solução aquosa foram determinados. Foi também estudada a influência do pH na magnitude de n_2 dos aminoácidos em solução. Paralelamente, determinamos a dispersão de n_2 em cristais de L-treonina nos três eixos principais, x, y e z. Os aminoácidos têm despertado grande interesse devido as suas boas propriedades ópticas de segunda ordem. Todavia, suas propriedades ópticas de terceira ordem ainda não haviam sido estabelecidas. Além disso, implementamos a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh para determinar a primeira hiperpolarizabilidade (β) de moléculas orgânicas, onde uma mudança foi introduzida para permitir medidas mais rápidas e com melhor precisão. Foram encontrados os valores de β de algumas porfirinas e corantes orgânicos.

Abstract

In this work we have studied nonlinear optical properties of amino acids using femtosecond laser pulses. The nonlinear index of refraction (n_2) of L-alanine, L-proline, L-serine, L-threonine and L-arginine in aqueous solution have been determined. Also, the influence of pH in the magnitude of n_2 of amino acids in solution has been studied. Besides, we have determined the n_2 dispersion in the three main axis, x, y and z, in L-threonine crystals. The amino acids have attracted a great deal of attention due to their good second-order optical properties. However, their third-order optical properties had not been established yet. Furthermore, we have implemented the hyper-Rayleigh scattering technique to determine the first hyperpolarizability (β) of organic molecules, leading to fast and more precise measurements. It was found the β value of some porphyrins and organic dyes.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMÁTICA

1 – Introdução

Com a descoberta do laser há mais de 40 anos abriu-se um campo novo de utilização da luz. O número de aplicações para essa nova fonte de luz vem crescendo nas mais diversas áreas, como na medicina, na metalurgia e outras. Muitas dessas aplicações se baseiam em propriedades ópticas não lineares, o que criou uma grande demanda por novos materiais que apresentam essas propriedades maximizadas e que sejam fáceis de produzir. É nesse contexto que os materiais orgânicos despontam como candidatos promissores para aplicações em óptica não linear.

Desde o desenvolvimento do primeiro laser por Maiman [1] em 1960, os lasers sendo uma ferramenta indispensável para desenvolvimento científico e tecnológico em diversas áreas, desde a metalurgia à medicina. Parte desse sucesso se deve ao desenvolvimento de novos materiais, tanto meios ativos para novos sistemas laser, como materiais que têm propriedades de interesse para aplicações específicas maximizadas. Como exemplo desses materiais podemos citar o desenvolvimento de cristais e corantes orgânicos que são usados como meios ativos em várias regiões do espectro eletromagnético e o desenvolvimento de vidros especiais, que permitiram a fabricação de fibras ópticas com baixas perdas e dispersão.

As propriedades ópticas não lineares dos materiais despertam muito interesse por suas possibilidades de aplicações tecnológicas: geração de harmônicos, chaves ópticas, limitadores, moduladores, etc. Os efeitos ópticos não-lineares se diferem dos lineares por só se manifestarem mais fortemente quando a intensidade da luz incidente é alta, da ordem de megawatts por cm^2 . Por isso o estudo da óptica não-linear só foi possível a partir do desenvolvimento do laser, que proporciona intensidade suficiente para que esses efeitos sejam observáveis. Um marco importante deste ramo da óptica foi o experimento de geração de segundo harmônico em um cristal de quartzo realizado por Franken *et al.* em 1961 usando um laser de rubi [2].

Os primeiros materiais que foram usados em dispositivos não-lineares foram os cristais ferroelétricos de dihidrogênio fosfato de potássio (KDP) e seu isomorfo de amônia (ADP), e seus correspondentes deuterados. Esses cristais são aplicados como dobradores de frequência, em dispositivos eletroópticos e elastoópticos [3]. Alguns problemas de óptica não-linear necessitavam de cristais com propriedades específicas,

tais como, melhor transparência em certas regiões do espectro, não linearidades altas, baixa higroscopicidade, etc. Essas necessidades motivaram uma intensa pesquisa em busca de novos materiais e assim surgiram cristais com qualidades bem superiores às daquelas dos usados até então, como por exemplo: LiNbO_3 , LiIO_3 , KTP e os da família dos boratos, BaB_2O_4 (BBO) e LiB_3O_5 (LBO).

Todos esses materiais são inorgânicos e são hoje os mais usados em dispositivos ópticos não-lineares por possuírem altas não linearidades de segunda ordem, que dependem de suas características eletrônicas macroscópicas e são descritas por sua susceptibilidade [4]. Porém, para determinadas aplicações eles apresentam alguns problemas, como seu elevado índice de refração, que ocasiona perdas elevadas no acoplamento com outros dispositivos, por exemplo, com fibras ópticas.

Outra classe de materiais que tem despertado muito interesse, principalmente na última década, são os materiais moleculares ou orgânicos. Esses materiais são formados por unidades moleculares quimicamente ligadas, que interagem no volume através de forças de van der Waals; ligações de hidrogênio. Assim, em última análise, esses materiais tem suas propriedades ópticas não-lineares descritas por sua hiperpolarizabilidade, que é o análogo molecular da susceptibilidade do cristal. [4].

A manipulação da estrutura molecular de um material para otimizar uma característica específica é conhecida como engenharia molecular e ela depende do entendimento da interação entre a estrutura eletrônica da molécula e o campo elétrico da onda eletromagnética, essas modificações na estrutura da molécula é mais facilmente realizadas em materiais orgânicos que inorgânicos. Outra vantagem dos materiais

orgânicos é a possibilidade de se formar diversas estruturas, tais como: filmes finos cristalinos, cristais com grande volume, ser incorporado a polímeros, etc.

Uma característica química única de materiais orgânicos, as ligações π , faz com que esse materiais apresentem altas não linearidades em regime não ressonantes, associadas ao deslocamento da densidade eletrônica da molécula, que acompanham o campo elétrico da onda. Assim, o tempo de resposta do meio, que é uma propriedade importante em dispositivos que processam o sinal de maneira totalmente óptica, fica limitado pela duração do pulso do laser. Além disso, nesses materiais o limiar de dano óptico, na região de transparência, é superior a 10 GW/cm^2 com pulsos de picossegundos de duração, no regime não ressonante [4].

Uma classe de materiais orgânicos que tem despertado o interesse por suas propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem são os cristais de aminoácidos, que têm a possibilidade de serem aplicados em dispositivos tais como, geradores de segundo harmônico e osciladores paramétricos [5-8]. O cristal de L-treonina, por exemplo, têm eficiência de geração de segundo harmônico da mesma ordem que o KDP, que é um material largamente usado para esse fim.

Com o uso cada vez mais frequente de laser com duração de pulso da ordem de femtossegundos, que geram intensidades extremamente altas, materiais destinados a aplicações baseadas em efeitos de segunda ordem devem apresentar um baixo índice de refração não-linear, pois a auto-focalização pode facilmente causar danos no material. Desta forma, o estudo de suas propriedades de terceira ordem se tornam importantes.

As propriedades não-lineares de cristais de aminoácidos já vem sendo estudadas a algum tempo no Laboratório de Fotônica do IFSC. Todavia, o crescimento de cristais,

com volume suficiente para fornecerem amostras orientadas com um bom tamanho, é demorado. Assim, iniciamos o estudo das propriedades das moléculas de aminoácidos com o intuito de selecionar as de maior potencial e partir para o crescimento de cristais desses materiais.

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de moléculas de aminoácidos e cristais de L-treonina. Apresentamos ainda as primeiras medidas das propriedades óptica lineares e não lineares de cristais de L-treonina com centro de cor induzido por raio x. E, por fim, realizamos o estudo da primeira hiperpolarizabilidade de moléculas de tetrapiridilporfirina, base livre e metalada com zinco, e de uma série de corantes orgânicos.

Esta tese está dividida em seis capítulos, além da Introdução. No Capítulo 2 fazemos uma breve introdução da óptica não linear, apresentando os conceitos básicos, usando o modelo do oscilador não harmônico, que serão usados nos capítulos seguintes. E também descrevemos a técnica de varredura Z que foi usada nessa tese.

No Capítulo 3 apresentamos o estudo da não linearidade de terceira ordem de uma série de moléculas de aminoácidos em solução, que representam as três classes desses materiais, com grupo R apolar, polar não carregado e polar carregado. Também são apresentados os resultados teórico da segunda hiperpolarizabilidade dessas moléculas e comparados com os valores obtidos experimentalmente. Dando continuidade a esse estudo, no Capítulo 4 aborda o efeito da delocalização da carga eletrônica das moléculas de aminoácidos em função do pH da solução.

No Capítulo 5 investigamos as propriedades não lineares de terceira ordem do cristal de L-treonina. Nesse capítulo são apresentadas também as primeiras medidas ópticas de cristais de L-treonina irradiados com raio x.

No Capítulo 6 é apresentada a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh usada na determinação da primeira hiperpolarizabilidade de moléculas. Realizamos uma modificação no procedimento experimental tradicional da técnica que permitiu medidas mais rápidas. São apresentados os resultados das medidas em moléculas de porfirina, a tetrapiridilporfirina base livre e metalada com zinco, e de uma série de corantes orgânicos.

Por fim, no Capítulo 7 fazemos as considerações finais do trabalho realizado nessa tese.

1.1 – Referências

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118, 1961.
- [2] T. H. Maiman, *Nature*, **187**, 493-494, 1960.
- [3] V. G. Dmitnev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, “*Handbook of Nonlinear Optical Crystals*”, Springer Series on Optical Sciences, **64**, 1997.
- [4] P. N. Prasad, D. J. Williams, “*Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*”, John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.
- [5] D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacono, G. Kennedy, *IEEE J. Quant. Electron.*, **25**, 179, 1989.
- [6] L. Misoguti, A. T. Varela, F. D. Nunes, V. S. Bagnato, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, S. C. Zilio, *Opt. Mat.*, **6**, 147, 1996.
- [7] A. M. Petrosyan, R. P. Sukiasyan, H. A. Karapetyan, S. S. Terzyan, R. S. Feigelson, *J. Crystal Growth*, **213**, 103, 2000.
- [8] M. D. Aggarwal, J. Choi, W. S. Wang, K. Bhat, R. B. Lal, A. D. Shields, B. G. Penn, D. O. Frazier, *J. Crystal Growth*, **204**, 179, 1999.

2 – Efeitos ópticos não-lineares

Os efeitos ópticos são normalmente descritos pela polarização que o meio sofre, quando submetido a um ou mais campos elétricos que oscilam com frequências ω_i ($i = 1, 2, \dots$). Neste capítulo trataremos dos fenômenos ópticos não-lineares de segunda e terceira ordem, usando o modelo do oscilador não harmônico, e também apresentamos a técnica de varredura Z que foi utilizada neste trabalho.

2.1 – Polarização não-linear

Os processos ópticos que se manifestam na incidência de luz de baixa intensidade, proveniente de fontes como: lâmpadas, chamas ou luz solar, são na maioria processos lineares. Neste caso, os efeitos observados são proporcionais à amplitude do campo elétrico da luz incidente. Todavia, quando são empregadas altas intensidades de luz, como as geradas por um laser, ocorrem também os efeitos que se relacionam com o campo elétrico de maneira não-linear. O estudo desses fenômenos é o campo da óptica não linear.

Foi só após o surgimento do laser que um grande número de efeitos não-lineares puderam ser observados. Por exemplo, o início da óptica não-linear é normalmente atribuído ao experimento de geração do segundo harmônico de um laser de rubi, por um cristal de quartzo, realizado por Franken *et al.* em 1961 [1], um ano após a invenção do laser por Maiman [2]. Na figura 2.1 é apresentado um esquema da experiência realizada por Franken *et al.*

Figura 2.1 – Esquema do experimento de geração de segundo harmônico feito por Franken *et al* [1].

A resposta do meio transparente ao campo elétrico da luz pode ser descrita a partir da polarização induzida no material. Assim, no caso linear o módulo da polarização produzida num material que responde instantaneamente ao campo é dado por [3],

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad (2.1)$$

onde a constante $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade óptica linear do meio. Para a descrição de efeitos não-lineares, a polarização deve ser desenvolvida em uma série de potências do campo elétrico, ficando na forma [3],

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E(t)^2 + \chi^{(3)} E(t)^3 + \dots \right] \\ P(t) &= P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (2.2)$$

O primeiro termo do lado direito da eq. (2.2) é a polarização linear já vista em (2.1), o segundo corresponde ao termo de segunda ordem pela dependência quadrática com a amplitude do campo elétrico e assim sucessivamente para o demais termos. Para um meio dielétrico não magnético e sem cargas livres, as equações de Maxwell têm a forma,

$$\begin{aligned}
\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\
\nabla \times \mathbf{H} &= -\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\
\nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\
\nabla \cdot \mathbf{B} &= 0
\end{aligned}
\tag{2.3}$$

A partir das eqs. (2.3), usando equação constitutiva

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \tag{2.4}$$

e com o auxílio da eq. (2.2), podemos obter a equação de ondas para um meio não linear como:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\mu \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{\text{NL}}}{\partial t^2} \tag{2.5}$$

onde temos que,

$$\mathbf{P}_{\text{NL}} = \epsilon_0 (\chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots) \tag{2.6}$$

É fácil perceber que quando o termo $\mathbf{P}_{\text{NL}}$ na eq. (2.5) é nulo, ela se reduz à equação de onda em regime linear. Esse termo age como uma fonte de radiação na equação de onda, gerando frequências diferentes daquelas dos campos originais.

2.2 – Susceptibilidade não-linear

Um modelo simples e bastante didático para descrever a interação da radiação com a matéria, além de fornecer expressões para as susceptibilidades não-linear, é o modelo do oscilador não harmônico. Esse modelo pode ser usado para determinar a susceptibilidade de ordens superiores, mas aqui vamos apresentar mais detalhadamente o tratamento matemático somente para a susceptibilidade de segunda ordem. As demais susceptibilidades podem ser obtidas seguindo o mesmo procedimento.

No modelo de oscilador não harmônico o elétron está ligado ao núcleo por um potencial típico de um sistema massa mola amortecido, que, para pequenas amplitudes de oscilação, aproxima-se de um potencial harmônico. Todavia, quando um campo elétrico de alta intensidade age sobre o elétron, a forma do potencial difere de uma parábola. Para um meio não centro simétrico, o potencial na direção x ao qual está submetido o elétron tem a seguinte forma [4],

$$U = \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 + \frac{1}{3}\max^3 \quad (2.7)$$

onde m é a massa do elétron, ω_0 é a frequência natural do oscilador e a uma constante que descreve a não-linearidade do sistema. A força restauradora do sistema é:

$$F_r = \frac{dU}{dx} = -m\omega_0^2x - \max^2 \quad (2.8)$$

onde n_0 é o índice de refração linear e n_2 é o índice não-linear, que pode ser positivo ou negativo. Assim, a fase de uma onda incidente do tipo:

$$E(\omega, t) = E_\omega e^{i(\omega t - kz)} + \text{c.c.} \quad (2.24)$$

num meio com índice de refração não-linear é dada por:

$$\phi(t, z) = \omega t - kz = \omega t - \frac{n\omega z}{c} = \omega t - \frac{[n_0 + n_2 I]\omega z}{c} \quad (2.25)$$

A parte da polarização não-linear que influencia a propagação do feixe com frequência ω é:

$$P_{NL}(\omega) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega, \omega, \omega, -\omega) |E(\omega)|^2 E(\omega) \quad (2.26)$$

e a polarização total do meio fica:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E(\omega) + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega)] \quad (2.27)$$

de onde podemos definir a susceptibilidade efetiva como sendo:

onde λ é o parâmetro da perturbação. Supondo que

$$x = \lambda x_1 + \lambda^2 x_2 + \lambda^3 x_3 + \dots \quad (2.12)$$

é a solução da eq. (2.11), cada termo proporcional a uma potência de λ deve satisfazê-la separadamente. Assim,

$$\begin{aligned} \ddot{x}_1 + 2\gamma\dot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 &= -\frac{eE(t)}{m} \\ \ddot{x}_2 + 2\gamma\dot{x}_2 + \omega_0^2 x_2 + ax_1^2 &= 0 \\ \ddot{x}_3 + 2\gamma\dot{x}_3 + \omega_0^2 x_3 + ax_1x_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

A solução da primeira das equações acima tem a forma:

$$x_1(t) = x_1(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + x_1(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} \quad (2.14)$$

onde as amplitudes $x_1(\omega_i)$ são dadas por,

$$x_1(\omega_i) = -\frac{e}{m} \frac{E_i}{D(\omega_i)} \quad (2.15)$$

em que,

$$D(\omega_i) = \omega_0^2 - \omega_i^2 - 2i\omega_i\gamma \quad (2.16)$$

Desta forma, é possível determinar a polarização de primeira ordem como:

$$P^{(1)}(\omega_i) = -Nex_1(\omega_i)$$

ou seja,

$$P^{(1)}(\omega_i) = -\frac{Ne^2 E_i}{mD(\omega_i)} \quad (2.17)$$

onde o subíndice $i = 1, 2$ referente as amplitude dos campos E_1 e E_2 da eq. (2.10) e N é o número de osciladores do meio.

Usando as eqs. (2.1) e (2.17), obtemos a susceptibilidade de primeira ordem como:

$$\chi^{(1)}(\omega_1) = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0 D(\omega_1)} \quad (2.18)$$

Usando a solução de x_1 e as eqs. (2.14) e (2.15) na equação de x_2 obtemos termos com frequências $\pm 2\omega_1$, $\pm 2\omega_2$, $\pm(\omega_1 + \omega_2)$, $\pm(\omega_1 - \omega_2)$ e 0. Assim as soluções para a perturbação de segunda ordem terá termos que oscilam nessas frequências, e as expressões para as susceptibilidades de segunda ordem são [4]:

$$\chi^{(2)}(2\omega_i, \omega_i, \omega_i) = -\frac{Ne^3 a}{m^2 \epsilon_0 D(2\omega_i) D^2(\omega_i)} \quad (2.19)$$

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = -\frac{Ne^3 a}{m^2 \epsilon_0 D(\omega_1 + \omega_2) D(\omega_1) D(\omega_2)} \quad (2.20)$$

$$\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2) = -\frac{Ne^3 a}{m^2 \epsilon_0 D(\omega_1 - \omega_2) D(\omega_1) D(-\omega_2)} \quad (2.21)$$

$$\chi^{(2)}(0, \omega_i, \omega_i) = -\frac{Ne^3 a}{m^2 \epsilon_0 D(0) D(\omega_i) D(-\omega_i)} \quad (2.22)$$

Cada uma das susceptibilidades de segunda ordem acima está relacionada com um efeito de óptica não linear de segunda ordem. Uma descrição resumida de cada um desses efeitos é dada a seguir.

- a) $\chi^{(2)}(2\omega_i, \omega_i, \omega_i)$ – Geração de segundo harmônico (GSH) – o cristal é excitado com uma frequência ω e parte da intensidade é convertida em radiação de frequência 2ω . Este processo também pode ser entendido como se o material absorvesse dois fótons em ω e emitisse um fóton em 2ω , sendo virtuais os níveis que participam desse processo.
- b) $\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)$ – Geração de soma de frequência (GSF) – nesse processo o material é irradiado com duas frequências distintas, ω_1 e ω_2 , e parte da radiação é convertida em outra com frequência $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

- c) $\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)$ – Geração de diferença de frequência (GDF) – processo análogo à GSF, só que aqui a radiação incidente é convertida em outra com frequência igual à diferença das frequências incidentes.
- d) $\chi^{(2)}(0, \omega_i, -\omega_i)$ – Retificação óptica – neste processo a radiação incidente gera um campo estático no interior do material.

2.3 – Efeitos não-lineares de terceira ordem

Usando as soluções de x_1 e x_2 na equação para x_3 , encontra-se a solução desta com três componentes de frequência, resultando em processos de terceira ordem, tais como: geração de terceiro harmônico e mistura de quatro ondas, absorção de dois fótons, etc. É importante ressaltar que os processos de terceira ordem podem existir tanto em materiais não centro simétricos como em centro simétricos, que não é o caso dos efeitos de segunda ordem que só existem em meios não centro simétricos.

O efeito óptico não-linear de terceira ordem que estamos interessados nesse trabalho é o de auto focalização. Esse efeito é derivado da dependência do índice de refração com a intensidade da luz que atinge o material e do perfil espacial do feixe incidente. Quando um feixe de luz intenso atinge um meio, seu índice de refração sofre uma mudança Δn que é proporcional à intensidade da luz e passa a ser escrito como [5]:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.23)$$

onde n_0 é o índice de refração linear e n_2 é o índice não-linear, que pode ser positivo ou negativo. Assim, a fase de uma onda incidente do tipo:

$$E(\omega, t) = E_\omega e^{i(\omega t - kz)} + \text{c.c.} \quad (2.24)$$

num meio com índice de refração não-linear é dada por:

$$\phi(t, z) = \omega t - kz = \omega t - \frac{n\omega z}{c} = \omega t - \frac{[n_0 + n_2 I]\omega z}{c} \quad (2.25)$$

A parte da polarização não-linear que influencia a propagação do feixe com frequência ω é:

$$P_{NL}(\omega) = 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega, \omega, \omega, -\omega) |E(\omega)|^2 E(\omega) \quad (2.26)$$

e a polarização total do meio fica:

$$P(\omega) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(\omega) + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega)] \quad (2.27)$$

de onde podemos definir a susceptibilidade efetiva como sendo:

$$\chi_{\text{eff}} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 \quad (2.28)$$

Usando a relação $n^2 = 1 + 4\pi\chi_{\text{eff}}$ e a eq. (2.28) temos que a expressão que relaciona $\chi^{(3)}$ e em regime não ressonante é [4]:

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{2n_0^2\epsilon_0cn_2}{\omega} \quad (2.29)$$

A susceptibilidade de terceira ordem se relaciona com a segunda hiperpolarizabilidade γ , que é sua análoga microscópica, na forma [5]:

$$\chi^{(3)}(\omega) = Nf^4\gamma \quad (2.30)$$

onde N é o número de moléculas por cm^3 e f é a correção de campo local, que para um meio com alta simetria é dado por [5] :

$$f = \frac{n_0^2 + 2}{3} \quad (2.31)$$

2.4 – A técnica de varredura z

Existem algumas técnicas que utilizam o efeito de auto focalização para determinar as propriedades não-lineares de terceira ordem [6-8]. Nesse trabalho usamos

a técnica de varredura Z, introduzida em 1989 por Sheik-Bahae *et al.*[9], que é apresentada abaixo.

A técnica de varredura Z é uma técnica relativamente simples, que permite a determinação da susceptibilidade de terceira ordem de um meio. Essa técnica é muito versátil e se aplica a uma grande variedade de materiais, tais como semicondutores, vidros, cristais líquidos, moléculas orgânicas, entre outros [9-11].

A técnica consiste em transladar uma amostra ao longo da direção de propagação de um feixe laser (eixo óptico) focalizado, de perfil de intensidade gaussiano, em torno da região do foco e medir a transmissão através de uma abertura no campo distante. Assim, a amostra é submetida a uma intensidade crescente conforme se aproxima do foco, sendo máxima quando está sobre ele, e decrescente conforme a amostra se distancia do foco. Com isso é possível se determinar tanto os efeitos não-lineares refrativos, relacionados com a parte real de $\chi^{(3)}$, quanto efeitos absorcivos, relacionados com a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ [10]. No nosso trabalho estudamos as propriedades ópticas de terceira ordem em regime não ressonante. Assim, daqui por diante discutiremos somente efeitos refrativos.

Quando a luz do laser atinge a amostra, ela causa uma mudança no seu índice de refração, Δn , que é proporcional à intensidade da luz. Essa mudança de índice de refração causa na luz uma variação de fase, $\Delta\phi$, que vai ser positiva ou negativa dependendo do sinal da não linearidade. Como o feixe tem um perfil transversal gaussiano, a intensidade no centro é maior que nas bordas. Isso faz com que a amostra se comporte como uma lente, já que o Δn induzido no meio é proporcional à

intensidade. A técnica de varredura Z se baseia nesse efeito de lente para determinar o sinal e a magnitude da não linearidade do material.

Como visto na eq. (2.23) o índice de refração do meio é composto de duas partes: uma linear, n_0 , e outra dependente da intensidade da luz incidente, n_2 . Como n_2 é muito menor que n_0 , é fácil perceber que, para baixas intensidades, a influência do termo não-linear será muito pequena. Por esse motivo ela só é percebida quando o meio é submetido à altas intensidades luminosas.

A intensidade I de um feixe gaussiano em uma posição z é dada por [11]:

$$I(r, z) = \frac{I_0 e^{-2r^2/w(z)^2}}{1 + z^2/z_R^2} \quad (2.32)$$

onde,

$$w(z)^2 = w_0^2 \left(1 + z^2/z_R^2 \right) \text{ e } z_R = \pi w_0^2/\lambda \quad (2.33)$$

com I_0 sendo a intensidade no foco e z_R o comprimento de Rayleigh ou parâmetro confocal. Em uma amostra fina, onde $L < z_R$, que é da ordem de 2 mm nos nossos experimento, a não linearidade da amostra causa uma mudança de fase $\Delta\phi$ que, a partir da eq. (2.35), é dada por:

$$\Delta\phi(r, z) = kn_2 I(r, z) L_{\text{eff}} \quad (2.34)$$

onde L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra definido como:

$$L_{\text{eff}} = \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0} \quad (2.35)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear.

No centro do feixe, a mudança de fase é dada por:

$$\Delta\phi_0 \equiv kn_2 I(0, z) L_{\text{eff}} = \frac{kn_2 I_0 L_{\text{eff}}}{1 + z^2/z_R^2} \quad (2.36)$$

O numerador da equação acima é a mudança de fase no centro do feixe que ocorre no foco, denominado $\Delta\Phi_0$. Calculando a mudança na transmitância em uma abertura infinitesimal situada em um ponto z_1 , distante do foco, determina-se a transmitância normalizada como:

$$T = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 v}{9 + v^2} \quad (2.37)$$

onde o parâmetro v é definido como:

$$v = -\frac{1}{z_R} \left(z + \frac{z_R^2 + z^2}{z_1 - z} \right) \quad (2.38)$$

Na figura 2.2 esquematizamos uma medida de varredura Z e exemplificamos dois sinais típicos, chamados assinatura Z , de um material com $n_2 > 0$ (azul) e com $n_2 < 0$ (vermelho). Quando o sinal de n_2 é positivo, o efeito induzido por um feixe gaussiano na amostra faz com que ela se comporte como uma lente convergente. No caso em que $n_2 < 0$, o efeito é o de uma lente divergente.

Figura 2.2 – Esquema de uma medida de varredura Z , a amostra é transladada ao longo do foco de um feixe, conforme se aproxima deste a intensidade aumenta e o material passa a funcionar como uma lente convergente, $n_2 > 0$, assim, quando ela esta antes do foco menos luz entra no detetor que está no campo distante, exatamente no foco o efeito é nulo e quando ela está após o foco colima mais o feixe aumentando o sinal detectado. Na figura também são apresentados dois sinais típicos de varredura Z , uma para materiais com $n_2 > 0$ (azul) e outro para materiais com $n_2 < 0$ (vermelho).

As posições de máximo e mínimo da curva definida pela eq. (2.47) podem ser encontrados diferenciando esta equação em relação a z e igualando a zero. Substituindo

os valores das posições z do pico (z_p) e do vale (z_v) na eq. (2.19), a diferença da transmitância normalizada é dada por [10]:

$$\Delta T_{pv} = 0.406 |\Delta \Phi_0| \quad (2.49)$$

Uma vez realizada a medida, é possível determinar o ΔT_{pv} e, por conseguinte, a magnitude e o sinal de n_2 .

2.5 – Referências

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118-119, 1961.
- [2] T. H. Maiman, *Nature*, **187**, 493-494, 1960.
- [3] G. R. Fowles, “*Introduction to Modern Optics*” 2^a ed., New York, Dover Publications Inc., 1975.
- [4] R. W. Boyd, “*Nonlinear Optics*”, San Diego, Academic Press, 1992.
- [5] P. N. Prasad, D. J. Williams, “*Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*”, John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.
- [6] M. J. Weber, D. Milam, W. L. Smith, *Opt. Eng.*, **17**, 463, 1978.
- [7] S. R. Friberg, P. W. Smith, *IEEE J. Quan. Elect*, **QE 23**, 2098, 1987
- [8] R. Aidar, L. L. Chase, S. A. Payne, *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 875, 1973.
- [9] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.*, **14**, 955, 1989.
- [10] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan and E. W Van Stryland, *IEEE J. Quan. Elect.*, **26**, 760, 1990.
- [11] P. B. Chapple, J. Staromlunska, J. A. Hermann, T. J. Mckay and R. G. Mcduff, *J. of Nonlinear Opt. Phys. and Mat.*, **6** (3), 251, 1997.

3 – Propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem de aminoácidos

Neste capítulo apresentaremos os resultados das medidas de índice de refração não-linear de cinco aminoácidos em solução aquosa: L-arginina, L-treonina, L-serina, L-alanina e L-prolina. O conhecimento de n_2 é importante para determinar o comportamento do pulso quando este se propaga em um material, de forma a evitar danos ópticos causados pela auto focalização [1,2]. Além disso, n_2 pode ser usado para controlar a distribuição temporal do pulso, pela otimização da sua forma usando rotinas de compensação de fase via processos não lineares.

3.1 – Os aminoácidos estudados

As estruturas moleculares, predominantes em $\text{pH} = 7$, das moléculas estudadas nesse trabalho são mostradas na figura 3.1. Elas foram escolhidas por terem uma boa solubilidade em água e por representarem as três famílias dessas moléculas, que são caracterizadas quanto à polaridade e à carga do seu grupo R da seguinte forma: grupo R apolar (L-alanina e L-prolina), grupo R polar não carregado (L-treonina e L-serina) e grupo R polar carregado (L-arginina) [3].

Figura 3.1 – Estrutura dos aminoácidos estudados.

Para evitar a formação de cristais, as amostras foram preparadas em uma concentração muito abaixo do limite de saturação para cada aminoácido, em pH da ordem de 6,0. Esse pH é próximo do ponto isoelétrico dos aminoácidos, que é o pH onde todas as moléculas estão na sua forma *zwitterionic*, ou seja, seus grupos carboxilato (COO^-) e amino protonado (NH_3^+) estão carregados [3]. A L-arginina é um caso especial, pois possui três pontos de equivalência. Como consequência, esta molécula tem uma segunda base amino presente, em oposição as demais amostras que apresentam somente uma. Desta forma, a molécula de L-arginina foi estudada em um pH que é o ponto intermediário entre pK_a e pK_{b1} , correspondendo à primeira base funcional e não no seu ponto isoelétrico.

3.2 – Propriedades ópticas de terceira ordem de aminoácidos

Para a determinação de n_2 foram realizadas medidas usando a técnica de varredura Z [4,5] discutida no Capítulo 2. No nosso arranjo experimental, a fonte de luz é um laser pulsado em 775 nm, operando com uma taxa de repetição de 1 kHz, com pulsos com duração de 150 fs e perfil espacial aproximadamente gaussiano. O sistema pode fornecer pulsos com energia média de até 0,8 mJ, todavia, para evitar a geração de luz branca e danos na amostra, nossas medidas foram feitas usando energias em torno de 0,1 μJ . Um esquema ilustrativo do arranjo experimental está mostrado na figura 3.2. Ele é composto pelo laser descrito acima, uma lente que focaliza o feixe do laser e por um detetor ligado a um amplificador *lock-in*, que coleta o sinal que é gravado por um microcomputador. A varredura da amostra ao longo do foco é feita por um estágio de

translação, que é acionado por um motor de passos. O sistema de aquisição e o de translação da amostra são controlados pelo microcomputador através de um programa em *LabVIEW* e uma placa de aquisição.

Figura 3.2 – Arranjo experimental para a medida de n_2 . No nosso experimento temos um laser pulsado em 775 nm, com uma taxa de repetição de 1 kHz e com pulsos com duração de 150 fs.

Inicialmente foram feitas medidas em uma amostra padrão de sílica fundida com espessura de 1,2 mm. Assim foi possível determinar a irradiância e a cintura do feixe tomando-se o valor de n_2 para a sílica igual a $2,40 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ [6]. A cintura do feixe foi determinada como sendo de 13 μm .

Como as intensidades alcançadas com pulsos de femtossegundos são extremamente altas, as contribuições das paredes da cubeta passam a ser relevantes. Logo, a condição de amostra fina não é satisfeita, pois a largura da cubeta é maior que o comprimento de difração do feixe do laser, que é de aproximadamente 2 mm. Assim, o tratamento convencional usado no experimento de varredura Z para a variação da transmitância por uma abertura pequena localizada no campo distante não é mais válido. Para tratar o caso em que a amostra é mais espessa que o comprimento de

difração, seguimos o método desenvolvido por Hermann e McDuff [6]. Quando um feixe focalizado atravessa uma amostra espessa, seu foco sofre um deslocamento para um ponto mais distante da lente devido à refração no material, que depende do índice de refração linear, n_0 . O deslocamento axial do foco é igual a $L(1-1/n_0)$, onde L é a espessura da amostra. Na figura 3.3 temos uma representação desta situação.

Figura 3.3 – Refração de um feixe de luz incidindo em uma amostra espessa.

Na figura 3.3, Z_a é a distância entre a face de incidência da amostra e o foco sem deslocamento, $Z_b = Z_a + L/n_0$ é a distância entre a face de saída e o foco deslocado e Z_t é a distância entre o foco deslocado e o plano de observação, onde estão posicionados a abertura e o detector do sinal transmitido pela abertura. A expressão analítica para a transmitância normalizada em uma amostra grossa em função da posição, derivada por Hermann e McDuff, tem a forma [7]:

$$T = 1 - \frac{1}{4} \left\{ \frac{\Delta\Phi_0 \ln \left(\frac{1+v_a^2}{9+v_a^2} \cdot \frac{9+v_b^2}{1+v_b^2} \right)}{+ Q_0 \left[\text{tg}^{-1}(v_a) + \text{tg}^{-1}(v_a/3) - \text{tg}^{-1}(v_b) - \text{tg}^{-1}(v_b/3) \right]} \right\} \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo entre chaves está relacionado com efeitos refrativos e o segundo com os absorcivos. Os parâmetros v_a e v_b , que estão relacionados com a face de entrada e saída da amostra, são definidos como:

$$\begin{aligned} v_a &= -\frac{1}{Z_0} \left(Z_a + \frac{Z_0^2 + Z_a^2}{Z_t - Z_a} \right) \\ v_b &= -\frac{1}{Z_0} \left(Z_b + \frac{Z_0^2 + Z_b^2}{Z_t - Z_b} \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

O tratamento acima foi feito para uma amostra homogênea, que não é o nosso caso, pois nossa amostra é composta de três camadas de materiais distintos: a primeira janela de quartzo da cubeta, Q_1 , a solução, Sol, e por último a segunda janela da cubeta, Q_2 , conforme mostra a figura 3.4. Para podermos ajustar corretamente as curvas obtidas nas medidas de varredura Z tivemos que introduzir uma modificação na eq. (3.1), com a finalidade de levar em conta a contribuição de cada uma das três camadas. Fazendo essas modificações, a expressão para a transmitância não linear de uma amostra formada por três camadas de materiais distintos é dada por:

$$\begin{aligned} T &= 1 - \frac{1}{4} \Delta\Phi_{0Q1} \ln \left(\frac{1 + v_{aQ1}^2}{9 + v_{aQ1}^2} \cdot \frac{9 + v_{bQ1}^2}{1 + v_{bQ1}^2} \right) \\ &\quad - \frac{1}{4} \Delta\Phi_{0Sol} \ln \left(\frac{1 + v_{aSol}^2}{9 + v_{aSol}^2} \cdot \frac{9 + v_{bSol}^2}{1 + v_{bSol}^2} \right) - \frac{1}{4} \Delta\Phi_{0Q2} \ln \left(\frac{1 + v_{aQ2}^2}{9 + v_{aQ2}^2} \cdot \frac{9 + v_{bQ2}^2}{1 + v_{bQ2}^2} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

e os parâmetros Z_a e Z_b para as três camadas são definidos como:

Primeira janela	Solução	Segunda janela
$Z_{AQ1} = d$	$Z_{ASol} = Z_{bQ1}$	$Z_{AQ2} = Z_{bSol}$
$Z_{bQ1} = Z_{aQ1} + \frac{L_{Q1}}{n_{0Q1}}$	$Z_{bSol} = Z_{aSol} + \frac{L_{Sol}}{n_{0Sol}}$	$Z_{bQ2} = Z_{aQ2} + \frac{L_{Q2}}{n_{0Q2}}$

onde d é a distância entre a face de entrada e o foco não deslocado, e os subíndices Q₁, Q₂ e Sol se referem às duas janelas da cubeta e à solução, respectivamente.

Figura 3.4 – Refração de um feixe de luz incidindo em uma amostra espessa formada por três camadas de materiais distintos.

Notamos que a eq. (3.3) não contém o termo absorcivo. Isso se deve ao fato que as moléculas de aminoácidos apresentam bandas de absorção em torno de 200 nm [8], sendo completamente transparentes na região do visível e infravermelho próximo até aproximadamente 1200 nm. Desta forma, todas as medidas foram realizadas em um regime não ressonante (775 nm) e só apresentaram efeitos refrativos.

Para determinar a contribuição das janelas da cubeta ao sinal de varredura Z, foram realizadas medidas com a cubeta vazia. A partir daí, foram feitas medidas

alternadas, uma somente com água pura e outra com a solução de aminoácido. Este procedimento se faz necessário para subtrair a contribuição da água nos resultados das solução de aminoácido e, assim, determinar o índice de refração não linear dos aminoácidos.

A figura 3.5 mostra um resultado típico de varredura Z em uma solução de L-prolina e em água pura. Este tipo de sinal, com o vale antecedendo o pico, é característico de uma não linearidade positiva [4]. O mesmo comportamento se repetiu para os demais aminoácidos estudados. Atribuímos ao sinal uma origem puramente eletrônica, sem qualquer efeito térmico, já que as medidas foram feitas em regime não ressonante com uma taxa de repetição relativamente baixa, de 1 kHz. Como podemos ver pela figura, a contribuição do aminoácido ao sinal é traduzida por um aumento na variação da transmitância normalizada entre o pico e o vale de quase 10 %, comparada com a medida feita em água pura.

Figura 3.5 – Curva de varredura Z para solução de L-prolina (●) e para água pura (○).

As curvas sólidas na figura 3.5 são os ajustes teóricos que foram obtidos usando o método de Hermann e McDuff modificado, eq. (3.3). Na Tabela 3.1 são apresentados os valores de n_2 que ajustam as curvas para cada um dos aminoácidos. Estes valores estão no intervalo de 10^{-17} a 10^{-16} cm²/W. A partir de n_2 foram calculados os valores da segunda hiperpolarizabilidade, γ , das moléculas de aminoácido. Essas duas grandezas se relacionam através da susceptibilidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, através de

$$\chi^{(3)} = Nf^4\gamma \quad (3.4)$$

onde N é a concentração em moléculas/cm³ e f é o fator de correção de campo local [9,10]. Para meios com alta simetria, como líquidos isotrópicos, temos que:

$$f = \left[\frac{n_0(\omega)^2 + 2}{3} \right] \quad (3.5)$$

e n_2 é dado na forma:

$$n_2(\omega) = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{cn_0^2} \quad (3.6)$$

Assim, determinando-se n_2 é possível calcular γ . Observando os valores da segunda hiperpolarizabilidade, vemos que existe uma relação entre a carga do grupo R com a

não linearidade de terceira ordem. A L-arginina, que tem o maior grupo R e que também é carregado, apresenta o maior valor de hiperpolarizabilidade γ . Os demais aminoácidos, que têm o grupo R não carregado, apresentam valores de γ bem próximos.

Tabela 3.1 – Valores de n_2 e γ , medido e teórico, para os aminoácidos estudados.

Aminoácido	n_2 (10^{-17} cm ² /W)	$\gamma_{\text{exp.}}$ (10^{-36} esu)	$\gamma_{\text{teo.}}$ (10^{-36} esu)
L-arginina	$2,50 \pm 0,25$	$3,30 \pm 0,33$	4,73
L-treonina	$1,00 \pm 0,10$	$1,30 \pm 0,13$	1,92
L-serina	$1,50 \pm 0,10$	$0,60 \pm 0,06$	1,53
L-alanina	$1,50 \pm 0,10$	$1,10 \pm 0,11$	2,02
L-prolina	$0,80 \pm 0,08$	$0,90 \pm 0,09$	1,93

Para propiciar um melhor entendimento da origem da não linearidade de terceira ordem dos aminoácidos, foram determinadas, pelo Dr. Carlos H.Tomich de Paula Silva do Grupo de Cristalografia do IFSC, as segundas hiperpolarizabilidades dos aminoácidos a partir de métodos de Química Quântica, usando o programa MOPAC 6.0. Este programa usa o modelo semi-empírico Austin Model (AM1). Os resultados calculados têm o mesmo comportamento dos obtidos a partir dos valores de n_2 medido e são listados na Tabela 3.1. As diferenças são provavelmente devidas às aproximações do método semi-empírico, que considera a molécula em fase gasosa. A concordância qualitativa entre os valores medidos e calculados de γ é mais um indício da origem

eletrônica das não linearidades dos aminoácidos, uma vez que o método AM1 não leva em conta efeitos térmicos.

3.3 – Referências

- [1] G. P. Agrawal, “*Nonlinear Fiber Optics*”, New York, Academic Press, 1995.
- [2] J. C. Diels, W. Rudolph, “*Ultashort Laser Pulse Phenomena*”, New York, Academic Press, 1996.
- [3] D. Voet, J. G. Voet, “*Biochemistry*”, New York, John Wiley & Sons Inc., 1995
- [4] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE26**, 760, 1990.
- [5] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.*, **14**, 955, 1989.
- [6] D. Milam, *Appl. Opt.*, **38**, 546, 1998.
- [7] J.A Hermann, R. G. MacDuff, *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**, 2056, 1993.
- [8] “*Handbook of biochemistry Selected Data for Molecular Biology*”, Cleveland, The Chemical Rubber Co., 1968.
- [9] P. N. Prasad, D. J. Williams, “*Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*”, New York, Wiley-Interscience, 1991.
- [10] P.B. Chapple, J. Staromlynska, J. A. Hermann, T. J. McKay, R. G. MacDuff, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **6**, 251, 1997.

4 - Influencia do pH na refração não-linear de aminoácidos

A distribuição de cargas nas moléculas de aminoácidos tem uma dependência forte com o pH, uma vez que, dependendo deste, a solução terá uma porcentagem diferente de moléculas nos diferentes estados de protonação. Neste capítulo apresentamos o estudo da variação da não linearidade da molécula devido à mudança da distribuição de carga na mesma.

4.1 – Características químicas dos aminoácidos

Aminoácidos são moléculas orgânicas indispensáveis para todos os sistemas biológicos. Elas apresentam um grupo amino ($-\text{NH}_2$) e um grupo carboxila ($-\text{COOH}$), com exceção da prolina que contém um grupo imino ($-\text{NH}-$) no lugar do grupo amino. Num pH da ordem de 7,0 estes grupos se apresentam ionizados: NH_3^+ , COO^- e NH_2^+ [1]. Estas moléculas têm uma forma básica comum, com os grupos amino e carboxila ligados ao carbono α , ao qual também estão ligados um hidrogênio e uma cadeia lateral, como apresentada na figura 4.1. É o grupo lateral, chamado grupo R, que diferencia cada aminoácido.

Figura 4.1 – Forma estrutural típica dos aminoácidos, que se diferenciam entre si pelo grupo R.

Por possuírem os grupos amino e carboxila, os aminoácidos se comportam como ácidos ou bases dependendo do pH da solução em que estão dissolvidos. O pH para o qual a carga líquida da molécula é nula é conhecido como ponto isoelétrico, pI. Neste ponto ela está na forma *zwitterionic*, conforme mostra a figura 4.1. O ponto pI é definido como [2]:

$$pI = \frac{1}{2}(pK_a + pK_b) \quad (4.1)$$

em que pK_a e pK_b são os pH's para os quais a concentração das formas dissociáveis e da *zwitterionic* são iguais.

Numa curva de titulação típica de um aminoácido, como a da figura 4.2, existem três pontos de inflexão, sendo que um está abaixo do ponto isoelétrico, chamado pK_a , e outro acima deste ponto, chamado pK_b , além do próprio ponto pI . Na curva de titulação, temos que quando $pH = pK_a$ a concentração da forma catiônica ($^+H_3N...COOH$) e da forma *zwitterionic* ($^+H_3N...COO^-$) são iguais. Algo similar acontece quando $pH = pK_b$, isto é, a concentração da forma *zwitterionic* e da aniônica ($H_2N...COO^-$) são iguais. Quando o $pH = pI$ todas as moléculas estão na forma *zwitterionic*. Experimentalmente os pontos pK_a , pK_b e pI são determinados observando-se as mudanças de concavidade da curva de titulação. É importante salientar que as moléculas de aminoácidos nunca assumem a forma neutra em solução aquosa, no estado *zwitterionic* as moléculas não têm carga líquida, mas os íons COO^- e NH_3^+ continuam presentes.

Figura 4.2 – Curva de titulação típica de aminoácidos

Alguns aminoácidos têm um terceiro grupo dissociável localizado na sua cadeia lateral. São eles: tirosina, cisteína, lisina, arginina, histidina, ácido aspártico e ácido glutâmico. O pH em que metade das moléculas de uma solução de um desses aminoácidos está com esse terceiro grupo dissociado é conhecido como pK_{b2} . Isso se reflete na curva de titulação como um quarto ponto de inflexão.

4.2 – Estudo da influência do pH na não linearidade de terceira ordem

Como vimos na seção anterior, as concentrações das formas catiônica, *zwitterionic* e aniônica das moléculas de aminoácidos em solução dependem sensivelmente do pH. A mudança de *zwitterionic* para as formas iônicas leva a uma

mudança na distribuição de carga nas moléculas. Como no capítulo anterior determinamos a origem da não linearidade dos aminoácidos como sendo puramente eletrônica em 775 nm, partimos para o estudo da influência do pH, ou da mudança da distribuição de carga, na não linearidade dessas moléculas. Para esse estudo escolhemos três moléculas que representam cada uma das famílias dos aminoácidos: L-prolina (grupo R apolar), L-serina (grupo R polar descarregado), L-arginina (grupo R carregado). Na figura 4.3 temos a estrutura molecular desses aminoácidos em sua forma predominante em pH = 7.

Figura 4.3 – Estruturas molecular predominantes de L-prolina, L-serina e L-arginina em pH = 7,0. ● C; ● O; ● N; ○ H.

Soluções dos três aminoácidos foram preparadas em diferentes pH, com a adição de HCl ou NaOH, em concentrações de 1,0 molar para L-prolina e L-arginina, e de 0,3 molar para as soluções de L-serina. Aqui se tomou o cuidado para que as concentrações de todas as soluções de um dado aminoácido, fossem as mesmas. As concentrações utilizadas foram: $1,7 \times 10^{21}$, $2,1 \times 10^{21}$ e $5,0 \times 10^{20}$ moléculas/cm³ para L-serina, L-prolina e L-arginina, respectivamente. Estas concentrações estão abaixo do ponto de saturação das soluções, evitando a formação de cristais. Também foram preparadas soluções aquosa de referência com os mesmos volumes de soluções de HCl, NaOH e água da solução de aminoácido correspondente.

Uma curva de titulação, como a representada na figura 4.2, é obtida partindo-se de uma solução com pH num dos extremos da curva e adicionando-se uma base ou um ácido para variar o mesmo. No nosso experimento obtemos uma curva de titulação para cada aminoácido, metade dela com a adição de HCl e outra metade com a adição NaOH, usando um medidor de pH para determiná-lo. Na figura 4.4 são apresentados os valores das medidas de pH em função do volume de ácido ou base adicionados a cada solução.

O lado esquerdo de cada curva foi obtido com a adição de HCl (azul) e o lado direito com adição de NaOH (vermelho). Observando as curvas de titulação, percebe-se que a variação de pH obtida para a L-arginina (1,5 – 9,5) é maior que as da L-serina (4 – 8) e L-prolina (4,2 – 8,9). Isto ocorre por conta das soluções de L-arginina terem sido preparadas numa concentração menor que as demais, possuindo menos moléculas para serem dissociadas. Logo, havendo menos moléculas na solução, maior é a variação do pH com o mesmo volume de ácido ou base. Como a não linearidade da L-serina e L-

prolina são menores, suas soluções tiveram de ser mais concentradas para permitir uma medida mais precisa. Por outro lado, as soluções de L-arginina não poderiam ser mais concentradas sem se ter a possibilidade da formação de cristais na solução, já que ela é menos solúvel que as demais.

Figura 4.4 – Curvas de titulação dos aminoácidos estudados obtidas com a adição de HCl (azul) e NaOH (vermelho).

As medidas de ΔT_{pv} foram executadas usando a técnica de varredura Z, explicada no Capítulo 2 e o mesmo arranjo experimental da figura 3.2, com o laser pulsado em 775 nm operando com energias em torno de 0,1 μ J. A cintura do feixe, w_0 , foi determinada usando uma amostra padrão de sílica fundida de 1,2 mm de espessura, como sendo de 13 μ m. Para cada aminoácido foram realizadas medidas intercaladas, uma com uma solução em um determinado pH e outra com sua respectiva referência,

sendo esse procedimento repetido para todas soluções em diferentes pH's. Na figura 4.5 é apresentada uma curva típica obtida por varredura Z para a solução de L-prolina em pH = 8,4 e sua referência.

Figura 4.5 – Sinal de varredura Z para L-prolina em pH = 8,4 (●) e para a sua referência (○).

Subtraindo a variação de ΔT_{pv} da referência do valor obtido para solução, determina-se a contribuição do aminoácido ao sinal de varredura Z. Desta maneira, determinamos a variação de ΔT_{pv} , que é proporcional a n_2 , em função do pH para os três aminoácidos estudados. Como as amostras apresentaram transparência no visível e infravermelho próximo, mesmo em pH diferente de 7,0, as medidas foram realizadas em regime não ressonante. Desta maneira, os efeitos observados têm origem exclusivamente eletrônica, que é confirmado pela forma do sinal de varredura Z apresentado na figura 4.5, típico de não linearidade positiva. Na figura 4.6 apresentamos os resultados de ΔT_{pv} junto com as curvas de titulação para servir de comparação.

Figura 4.6 – Variação de ΔT_{pv} em função do pH para os três aminoácidos estudados: (a) L-prolina, (b) L-serina e (c) L-arginina.

Observando os resultados apresentados na figura 4.6 verifica-se que para valores de pH ácidos ou básicos a magnitude de ΔT_{pv} , e consequentemente de n_2 , diminuem acompanham a curva de titulação. A simetria das curvas de ΔT_{pv} em torno de um pH reflete a dependência da segunda hiperpolarizabilidade com a amplitude do momento de dipolo. Ela depende da distribuição de cargas na molécula e tem um valor máximo quando esta está na forma com maior momento de dipolo, independente do grupo que está carregado, carboxila para pH básico ou amino para pH ácido, pois, em módulo, ambos têm a mesma carga líquida quando estão ionizados.

Para a L-serina, a curva de ΔT_{pv} é simétrica em torno do $pH = 6,0$. Esse valor corresponde ao pI determinado a partir da técnica de varredura Z e está em bom acordo com o da literatura que é de 5,7 [2]. Para a L-prolina o valor experimental para pI foi de

6,5 e o da literatura é de 6,3 [2]. A L-arginina, como discutido anteriormente, tem três grupos dissociáveis. No intervalo de pH em que foi feito nosso estudo o ponto simétrico, que para este aminoácido foi de $\text{pH} = 5,5$, não corresponde ao ponto isoelétrico, mas ao ponto médio entre pK_a e pK_{b1} (relativo à primeira base funcional) que de acordo com a literatura é de 5,4 [2].

Assim, concluímos que usando a técnica de varredura Z é possível observar a correlação entre a distribuição de carga na molécula, que depende da protonação e deprotonação, e processos não-lineares no regime não ressonante. Em princípio, os nossos resultados levam a crer que é possível a determinação de pK_a e pK_b de moléculas de aminoácidos em regime não ressonante usando a técnica de varredura Z. Para tanto seria necessário realizar medidas em um intervalo maior de pH.

O estudo descrito aqui difere da proposta apresentada na referência [4], em que a técnica de varredura Z é usada como um método óptico para determinação pK_a em materiais orgânicos, no caso porfirinas. Neste trabalho, as medidas de varredura Z foram realizadas em regime ressonante e é observada uma mudança no espectro de absorção para diferentes pH's. No nosso estudo, como foi mencionado acima, todas as soluções apresentaram transparência na região do visível e infravermelho próximo. Logo, as nossas medidas foram feitas em regime não ressonante.

4.3 – Referências

- [1] A. Marzzoco, B. B. Torres, “*Bioquímica Básica*”, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 1999.
- [2] D. Voet, J. G. Voet, “*Biochemistry*”, New York, John Wiley & Sons Inc., 1995.
- [3] “*Handbook of biochemistry Selected Data for Molecular Biology*”, Cleveland, The Chemical Rubber Co., 1968.
- [4] A. G. Bezerra Jr., I. E. Bossevitch, A. S. L. Gomes, Cid B. de Araújo, *Opt. Lett.*, **25**, p. 3230, 2000.

5 – Propriedades ópticas de cristais de L-treonina

Neste capítulo apresentaremos os resultados das medidas de índice de refração não-linear de cristais de L-treonina nas três direções x , y e z . Também foi determinado a dispersão de n_2 na região visível e infravermelho próximo do espectro de cristais de L-treonina. Esses resultados são comparados com os de cristais de L-treonina irradiados.

5.1 – Cristais de L-treonina

Com o crescente interesse em se aumentar a capacidade de armazenamento e a velocidade de processamento de informações, a demanda por dispositivos que tenham seu funcionamento baseado em propriedades ópticas não-lineares aumenta a cada dia [1]. Com isso surgiu a necessidade de novos materiais com propriedades otimizadas com relação aos até então usados. É nesse contexto que os cristais orgânicos se inserem como candidatos promissores para substituir os materiais tradicionalmente empregados em sistemas ópticos [2,3].

Dentre os cristais orgânicos não-lineares, os cristais de aminoácidos são uma classe de materiais que tem despertado muito interesse por sua boa eficiência de geração de segundo harmônico, que em alguns casos é igual ou maior que a do KDP (KH_2PO_4) [2,4,5].

O Laboratório de Fotônica do IFSC já estuda as propriedades ópticas de cristais de aminoácidos há alguns anos [3,6,7]. Dos cristais até o momento estudados, os de L-treonina foram os que despertaram maior interesse, por sua eficiência de geração de segundo harmônico, da mesma ordem da do KDP, e sua estabilidade térmica, sofrendo degradação térmica em temperaturas superiores a 230°C [7]. Além da alta eficiência de geração e estabilidade térmica, os cristais de L-treonina apresentam um alto limiar de dano, superior a 300 GW/cm^2 em 532 nm [6]. Devido a essas boas propriedades continuamos o estudo desses cristais, agora caracterizando suas propriedades de terceira ordem, mais especificamente o seu índice de refração não-linear. Também estudamos as

propriedades ópticas, lineares e não-lineares de cristais de L-treonina com centros de cor induzidos por radiação de raios X.

5.2 – Crescimento dos cristais de L-treonina

Os cristais de L-treonina foram obtidos a partir de crescimento por solução aquosa, tanto por evaporação lenta do solvente como por abaixamento lento da temperatura. Como os cristais têm a velocidade de crescimento na direção c maior que nas demais, eles apresentam uma morfologia alongada nessa direção. Esta é uma característica desfavorável desse material, pois para ser aplicado em dispositivos ópticos, na maioria das vezes o cristal tem que ser cortado em uma direção específica, o que diminui o seu volume útil. A morfologia dos cristais é apresentada na figura 5.1, onde estão indicados os eixos cristalográficos a, b e c, que, para cristais de L-treonina, se relacionam com os eixos x, y e z na forma: $a = y$, $b = x$ e $c = z$. Existe um plano de clivagem perpendicular ao eixo a, plano $(\bar{1}00)$, que é usado como referência na preparação das amostras. Esses cristais são ortorrômnicos com parâmetros de rede: $a = 13,611 \text{ \AA}$, $b = 7,738 \text{ \AA}$ e $c = 5,142 \text{ \AA}$ [10].

Para se obter cristais de L-treonina, com volume suficiente para serem usados em aplicações ópticas, é necessário iniciar o crescimento a partir de sementes que tenham uma boa área transversal no plano ab. Os primeiros cristais são obtidos por nucleação espontânea à temperatura ambiente, 20°C , sendo em seguida escolhidos os de melhores qualidades ópticas para servirem de sementes em crescimentos subsequentes.

Esse cristais têm uma pequena área transversal e assim, são necessários vários ciclos de crescimento que duram de três a quatro semanas, usando como semente o cristal crescido no ciclo anterior e que teve um pequeno ganho na área transversal. Em geral repetimos esse processo até obter sementes de área transversal em torno de 1 cm², que é suficiente para produzir amostras orientadas.

Figura 5.1 – Morfologia dos cristais de L-treonina, com a indicação dos eixos cristalográficos a, b e c. Existe um plano de clivagem paralelo ao eixo b que é usado como referencial durante o processamento do cristal.

Uma vez que as sementes possuam uma área transversal adequada inicia-se o crescimento dos cristais. Como mencionamos acima, usamos dois métodos de crescimento. O primeiro e mais simples é o de evaporação lenta do solvente, onde a solução de L-treonina, com uma concentração de 10 g/100 ml de água destilada, é filtrada e posta em um becker que é coberta por um filme de PVC com alguns furos, que

permitem a evaporação do solvente a uma taxa baixa. A semente é mantida acima da superfície do becker colada em uma base de vidro. O crescimento se dá a temperatura ambiente, 20 °C.

Os cristais crescidos por evaporação lenta de solvente têm uma boa transparência. Todavia, como o ambiente está sujeito a variações de temperatura, os cristais crescidos por esse método apresentaram muitas tensões internas, trincando com facilidade quando submetidos a variações de temperatura. Para aliviar essas tensões os cristais sofreram um tratamento térmico de recozimento numa estufa a 80 °C por 24 horas. Esse procedimento diminuiu a incidência de trincas, mas não as eliminou por completo. Apesar desse problema esse método é muito utilizado por ser prático e permitir num pequeno espaço, o crescimento simultâneo em vários beckers. A figura 5.2 apresenta a foto de um cristal crescido por este método.

Figura 5.2 – Cristal de L-treonina crescido por evaporação lenta do solvente.

O método de evaporação lenta do solvente usado tem como desvantagem a falta de controle da taxa de evaporação do solvente e consequentemente da velocidade de crescimento do cristais. Para um controle maior da cinética de crescimento, visando obter cristais de melhor qualidade em um tempo mais curto, passamos a usar, em

paralelo ao método de evaporação lenta, o de abaixamento lento da temperatura. Nesse método a taxa de resfriamento, que controla a velocidade de crescimento, é da ordem de $-0,02\text{ }^{\circ}\text{C/h}$.

O sistema de crescimento, figura 5.3, é composto de um banho térmico, com um volume aproximado de 60 litros, aquecido por duas resistências ligadas a um módulo de potência que é acionado por um controlador comercial Eurotherm, modelo 2416, que permite programas de resfriamento com taxas a partir de $0.01\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, usando um sensor de temperatura de platina PT100.

Figura 5.3 – Sistema de crescimento por abaixamento lento da temperatura. Onde o controlador permite taxas de variação de temperatura a partir de $0,01\text{ }^{\circ}\text{C/h}$.

As sementes são fixadas a um suporte que é acionado por um motor que as mantém girando em ciclos, ora no sentido horário, ora no anti-horário. O objetivo do cristal estar em movimento é diminuir a camada de filme estagnante que se forma entre este e a solução, melhorando o transporte de material para o cristal [8]. O tempo médio

para se obter cristais com 2 cm de comprimento e uma boa qualidade óptica nesse método é de 20 dias. Os cristais assim crescidos são mais resistentes às trincas.

5.3 – Propriedades ópticas lineares de cristais de L-treonina

As propriedades óptica lineares de cristais de L-treonina foram apresentadas nas referências [6,7,9] e são aqui reproduzidas. Os cristais têm um intervalo de transparência que vai de cerca de 1200 até 250 nm, apropriado para o dobramento de frequência do infravermelho próximo para o visível. Na figura 5.4 são apresentados os espectros de absorção nas três direções principais, x, y e z, do elipsoide de índices que é discutido no apêndice A.

Figura 5.4 – Espectros de absorção do cristal de L-treonina nas direções x (preto), y (vermelho) e z (azul). O intervalo de transparência vai de 250 a 1200 nm.

Os índices de refração foram medidos em diversos comprimentos de onda nas três direções principais pelo método de desvio mínimo. Os resultados são apresentados na figura 5.5 com as curvas de ajuste obtidas pela equação de Sellmeier, $n^2 = A + \frac{B}{(\lambda^2 + C)} + D\lambda^2$, que tem os seus parâmetros listados na Tabela 5.1. Os índices n_y se aproximam mais de n_z que de n_x , que é característico de cristais biaxiais negativos.

Figura 5.5 – Índices de refração de cristais de L-treonina em função do comprimento de onda e o ajuste usando a equação de Sellmeier.

Tabela 5.1 – Parâmetros da equação de Sellmeier para cristais de L-treonina.

Eixo	A	B	C	D
n_x	2,2546	18562,7	32237,8	$-5,303 \times 10^{-9}$
n_y	2,3816	17901,9	19,1	$-5,292 \times 10^{-9}$
n_z	2,4139	16411,4	-14921,7	$-8,272 \times 10^{-9}$

5.4 – Propriedades ópticas de terceira ordem

Para a realização das medidas do índice de refração não-linear em cristais de L-treonina usamos uma variação da técnica de varredura Z empregada nos capítulos anteriores. Como os cristais são polidos manualmente, suas faces apresentam pequenas rugosidades que causam um pequeno espalhamento linear de luz. Em medidas de índice de refração e absorção óptica esse espalhamento não causa erros significativos. Todavia, a medida de varredura Z é sensível a esse espalhamento, uma vez que ela mede a variação da transmitância em uma abertura devido à não linearidade. Se a amostra apresentar imperfeições, estas vão causar uma variação da transmitância que não é devida à não linearidade, que distorcem o sinal de varredura Z [11].

A técnica usada foi a de varredura Z oscilante, que proporciona um aumento na sensibilidade, permitindo a medida de não linearidades pequenas, como é o caso dos cristais de aminoácidos [11]. Esta técnica tem o mesmo princípio da técnica de varredura Z apresentada no Capítulo 2, onde é medida a média da transmitância com a amostra em uma determinada posição z. Já na varredura Z oscilante, a amostra é posta para oscilar continuamente em torno da posição onde o feixe do laser é focalizado. A medida é realizada com a amostra em movimento e o sinal é gravado pelo computador que faz médias de várias medidas. Para eliminar a interferência das imperfeições de polimento das amostras, elas são deslocadas transversalmente ao feixe do laser entre uma oscilação e outra. Desta forma, a medida é realizada em varias regiões da amostra e na média, o ruído linear causado pelos defeitos das faces é eliminado.

O sistema experimental usado nessa medida é o mesmo que o descrito no Capítulo 3, com um laser pulsado em 775 nm, possuindo duração do pulso de 190 fs, operando com energias em torno de 0,1 μ J e taxa de repetição de 1 kHz. O raio do feixe, w_0 , foi determinado usando uma amostra padrão de sílica fundida de 1,2 mm de espessura, como sendo de 14 μ m. A diferença fundamental está no estágio de translação da amostra, que neste caso permite o deslocamento da amostra em ciclos com frequência de aproximadamente 1 Hz.

Foram realizadas medidas em diferentes amostras, com a polarização da luz orientada na direções x, y e z. As amostras tinham uma espessura de 1 mm, desta forma o efeito de dispersão da velocidade de grupo, que causa o aumento na duração do pulso, é desprezável. Na figura 5.6 são apresentados os sinais típicos obtidos para as três direções. As curvas de transmitância normalizadas são características de uma não linearidade positiva, de origem eletrônica, como ocorre para a molécula de L-treonina em solução. Os valores de n_2 foram determinados usando o procedimento apresentado no Capítulo 2 e é da ordem de 1×10^{-20} m²/W, valores similares aos de cristais inorgânicos como KTP, LBO e BBO [12].

Figura 5.6 – Sinal da medida de varredura Z em cristais de L-treonina com a polarização da luz nas direções x, y e z.

É observada uma variação de n_2 em função da direção da polarização da luz, indicando que a não linearidade de terceira ordem também reflete a anisotropia do cristal, com o mesmo comportamento do índice de refração linear para uma cristal biaxial negativo com: $n_{2x} < n_{2y} < n_{2z}$. Na figura 5.7 temos os índices de refração linear e não-linear para os três eixos, x, y e z.

Figura 5.7 – Dependência do índice de refração linear e não-linear em função da direção de polarização da luz incidente. A característica de um cristal biaxial negativo é observada para os dois índices, linear e não-linear.

Usando o mesmo arranjo experimental descrito acima, e com o uso de um oscilador paramétrico, realizamos medidas de refração não-linear nos cristais de L-treonina em função do comprimento de onda, na região do visível e infravermelho próximo, de 480 a 800 nm. Estas medidas foram realizadas somente nas polarizações x e z, uma vez que o valor do índice de refração não-linear n_{2y} está contido entre n_{2x} e n_{2z} . Todas as curvas de varredura Z indicaram uma não linearidade positiva de origem eletrônica e não foi observada absorção de dois fótons. Na figura 5.8 são apresentados os resultados.

Figura 5.8 – Índice de refração não linear de cristais de L-treonina em função do comprimento de onda.

Como pode ser observado no gráfico da figura 5.8, o índice de refração não-linear dos cristais de L-treonina é da ordem de $1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ em toda a região do

espectro estudada. Um valor baixo de n_2 é uma propriedade desejável em materiais candidatos à aplicações em dispositivos baseados em efeitos de segunda ordem e que se destinam a sistemas laser operando em femtossegundos, por minimizarem o efeito de auto focalização que podem causar danos no material.

5.5 – Propriedades ópticas de cristais de L-treonina irradiados

Cristais de aminoácidos irradiados com radiação gama em altas doses formam radicais livres [14-16] que agem como centros de cor. Nesse trabalho fizemos os primeiros estudos ópticos de cristais de L-treonina irradiados com raios x. Os primeiros dados obtidos por ressonância eletrônica paramagnética, obtidos pelo Grupo de Biofísica do IFSC, indicam a formação de radicais livres. O primeiro radical identificado foi o $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}(\text{N}^+\text{H}_3)\text{COO}^-$, que é o mesmo produzidos em cristais de DL-treonina por raios γ [15]. Os estudos indicam a presença de outros dois radicais que necessitarão de mais estudos para serem determinados com exatidão.

Amostras foram irradiadas por um período de 30 minutos, que foi suficiente para que apresentassem uma coloração amarelada uniforme, indicando mudanças no espectro de absorção do cristal visto na figura 5.9. Comparando o espectro da figura 5.9 com o do cristal não irradiado, figura 5.4, observamos o aparecimento de bandas na região do azul, iniciando por volta de 500 nm. Essas bandas são devido a presença de β -dicetona que é formada quando o cristal é irradiado.

Para testar a estabilidade térmica dos centros de cor, duas amostras irradiadas foram mantidas a 100 °C por uma semana. Após esse período não foram observadas

mudanças no espectro de absorção das amostras. Foi ainda realizada medida de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), que indicou que o cristal é estável até uma temperatura de 230 °C, próxima da verificada para cristais não irradiados, que é de 240 °C [7].

Figura 5.9 – Espectro de absorção do cristal de L-treonina irradiado, com polarizações nas direções x, y, z. Observa-se a presença de bandas na região do azul.

Para comparar as propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem dos cristais irradiados com os não irradiados, a amostra utilizada na medida de n_2 em função do comprimento de onda foi irradiada por 30 minutos. O resultado para o índice de refração não-linear é apresentado na figura 5.10.

Figura 5.10 – Índice de refração não linear de cristais de L-treonina irradiado em função do comprimento de onda.

Todos os sinais de varredura Z indicam uma não linearidade positiva de origem eletrônica. É possível que na medida realizada em 480 nm exista uma pequena contribuição térmica, mas como estamos bem no início da banda essa contribuição deve ser desprezável. Não foi observada a absorção de dois fótons em nenhum comprimento de onda. Os valores de n_2 são uma ordem de grandeza menores que os do cristal não irradiado.

5.5 – Referências

- [1] P. N. Prasad, D. J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, New York, Wiley-Interscience, 1991.
- [2] D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacono, G. Kennedy, IEEE J. Quant. Electron., **25**, 179, 1989.
- [3] L. Misoguti, A. T. Varela, F. D. Nunes, V. S. Bagnato, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, S. C. Zilio, Opt. Mat., **6**, 147, 1996.
- [4] A. M. Petrosyan, R. P. Sukiasyan, H. A. Karapetyan, S. S. Terzyan, R. S. Feigelson, J. Crystal Growth, **213**, 103, 2000.
- [5] M. D. Aggarwal, J. Choi, W. S. Wang, K. Bhat, R. B. Lal, A. D. Shields, B. G. Penn, D. O. Frazier, J. Crystal Growth, **204**, 179, 1999.
- [6] Lino Misoguti, “Estudo de Propriedades Ópticas Lineares e Não Lineares de Cristais de L-alanina, L-treonina e L-lisina”, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [7] J. Joatan Rodrigues Jr., “Crescimento e Caracterização Óptica de Cristais de L-treonina e L-lisina-HCl”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [8] A. Carlos Hernandes, “Estudo em Situ do Perfil de Concentração do Solute Durante o Processo de Crescimento e Dissolução de Monocristais de α -HgI₂”, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

- [9] J. J. Rodrigues Jr., L. Misoguti, F. D. Nunes, C. R. Mendonça, S. C. Zilio, *Optical Materials*, **22**, 235, 2003.
- [10] R. L. Clark, John K. R. C., *Analytical Chemistry*, **24**, 1378, 1952.
- [11] P.B. Chapple, J. Staromlynska, J. A. Hermann, T. J. McKay, R. G. MacDuff, J. *Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **6**, 251, 1997.
- [13] H.P. Li, C.H. Kam, Y.L. Lam, W. Ji, *Opt. Mater.*, **15**, 237, 2001.
- [14] D. M. Close, R. S. Anderson, *Radiation Research*, **53**, 349, 1973.
- [15] D. M. Close, R. S. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2828, 1974.
- [16] D. M. Close, G. W. Fouse, W. A. Bernhard, **66**, 1534, 1977

6 – Determinação da primeira hiperpolarizabilidade de moléculas orgânicas

Neste capítulo apresentamos a técnica de medida da primeira hiperpolarizabilidade baseada no espalhamento hiper-Rayleigh, que é o espalhamento elástico incoerente do segundo harmônico da radiação de excitação por um meio macroscopicamente isotrópico. Apresentamos também os resultados de medidas realizadas em porfirinas e corantes não lineares.

6.1 – Espalhamento hiper-Rayleigh

O espalhamento elástico incoerente do segundo harmônico por um meio macroscopicamente isotrópico é conhecido por espalhamento hiper-Rayleigh. Ele só foi descoberto em 1965 após o desenvolvimento de laser pulsados com energias de pico da ordem de megawatts [1,2]. Esse fenômeno foi usado como base para a técnica de determinação da primeira hiperpolarizabilidade, β , proposta por K. Clays e A. Persoons em 1991 [3,4]. A técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS) tem a vantagem de ser mais simples que a técnica de geração de segundo harmônico induzida a partir da aplicação de um campo externo, EFISH, normalmente usada, até então, para a determinação de β e que exige a aplicação de altos campos elétricos para quebrar a simetria do meio. O sinal medido por EFISH é [3]:

$$S = \gamma + \frac{\mu\beta}{5kT} \quad (6.1)$$

Logo, para a determinação de β é necessário o conhecimento prévio do momento de dipolo da molécula, μ , e de sua segunda hiperpolarizabilidade, γ . Outra vantagem do HRS é que ele pode ser usado com moléculas sem momento de dipolo, mas como uma distribuição octupolar de carga, que incluem polímeros, proteínas e espécies iônicas às quais a técnica de EFISH não se aplica [5].

Vamos agora calcular o espalhamento incoerente do segundo harmônico para uma molécula com simetria $C_{\infty v}$, que tem um único eixo de simetria. Podemos associar um sistema cartesiano de coordenadas ξ , η e ζ à molécula, onde o eixo ζ é escolhido paralelo ao seu eixo de simetria, como mostrado na figura 6.1. Para simplificar os cálculos, supõe-se uma molécula formada por um grupo doador de elétrons (D), uma ponte e um grupo aceitador (A), com eixo de simetria coincidindo com o eixo ζ .

Figura 6.1 – Relação entre os sistemas de coordenadas do laboratório e molecular de uma molécula típica com não linearidade de segunda ordem.

O sistema de coordenadas do laboratório se relaciona com o sistema de coordenadas da molécula pela matriz de transformação T , apresentada a seguir, e sua transposta T^{-1} [5].

$$T = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \theta & \sin \varphi \cos \theta & -\sin \theta \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ \cos \varphi \sin \theta & \sin \varphi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

onde θ é o ângulo entre os eixos z e ζ , e φ é o ângulo entre a projeção do eixo ζ no plano xy e o eixo x , como mostrado na figura 6.1.

Uma onda eletromagnética, com polarização na direção z e propagando-se na direção y , induz um momento de dipolo dado por:

$$\mu = (\alpha + \beta E_z) E_z \quad (6.3)$$

onde α e β são os tensores polarizabilidade e a primeira hiperpolarizabilidade da molécula, respectivamente. Devido à simetria de rotação, a molécula pode ser aproximada por um elipsoide de revolução. Assim, somente as componentes da diagonal do tensor α não são nulos e se relacionam na forma:

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = -\alpha_{33}$$

Somente a componente β_{333} da primeira hiperpolarizabilidade não é nula. Assim, as componentes do momento de dipolo induzido são:

$$\mu_\xi = -\alpha_{11} E_z \sin \theta \quad (6.4)$$

$$\mu_{\eta} = 0 \quad (6.5)$$

$$\mu_{\zeta} = \alpha_{33} E_z \cos \theta + \beta_{333} E_z^2 \cos^2 \theta \quad (6.6)$$

Usando a matriz de transformação da eq. (6.2), obtêm-se as componentes de μ no referencial do laboratório:

$$\mu_x = 3\delta\alpha E_z (\cos \theta \sin \theta \cos \varphi) + \beta_{333} E_z^2 (\cos^2 \theta \sin \theta \cos \varphi) \quad (6.7)$$

$$\mu_y = 3\delta\alpha E_z (\cos \theta \sin \theta \sin \varphi) + \beta_{333} E_z^2 (\cos^2 \theta \sin \theta \sin \varphi) \quad (6.8)$$

$$\mu_z = \alpha_0 E_z + \delta\alpha E_z (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + \beta_{333} E_z^2 \cos^3 \theta \quad (6.9)$$

onde:

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}}{3} \text{ e } \delta\alpha = \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{3}$$

A probabilidade de se encontrar a molécula com um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com o plano de polarização da luz incidente é dada por [5]:

$$p(\theta) d\theta = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta, \quad 0 \leq \theta \leq \pi \quad (6.10)$$

Enquanto que a probabilidade do eixo de simetria da molécula está fazendo um ângulo entre φ e $\varphi + d\varphi$ é dada por:

$$p(\varphi)d\varphi = \frac{d\varphi}{2\pi} \quad (6.11)$$

Os valores esperados das intensidades da luz espalhada, com polarizações ao longo de x, y e z, é proporcional aos valores esperados das componentes do momento de dipolo. Eles podem ser calculados multiplicando μ_x^2 , μ_y^2 e μ_z^2 por $p(\varphi)p(\theta)$ e integrando. Fazendo isso, temos que as intensidades médias espalhadas do segundo harmônico são:

$$\langle I_{2\omega} \rangle_x = \frac{6}{35} \beta_{333}^2 G(r) I_z^2 \quad (6.12)$$

$$\langle I_{2\omega} \rangle_z = \frac{2}{35} \beta_{333}^2 G(r) I_z^2 \quad (6.13)$$

onde $G(r)$ é obtido pelo cálculo do fluxo de energia irradiada por um dipolo oscilante a uma distancia r e é dado por:

$$G(r) = \frac{32\pi^2}{\epsilon_0^3 c \lambda^4 r^2} \quad (6.14)$$

No espalhamento devido a um conjunto macroscópico de moléculas, distribuídas em uma região do espaço, o campo emitido por cada uma das moléculas terá uma fase diferente dependendo da sua posição. Assim, o campo do segundo harmônico emitido em uma determinada direção será a soma das contribuições de cada molécula, levando em conta as fases.

Para um elemento de volume pequeno, comparado com o comprimento de onda da luz incidente, mas com um número grande de moléculas no seu interior, as diferenças de fases são tão pequenas que todos os campos do segundo harmônico gerados nesse pequeno espaço se somam coerentemente. Devido à assimetria da molécula, os campos gerados com orientação $0 < \theta < \pi/2$ têm fases opostas às fases dos campos gerados por moléculas orientadas com $\pi/2 < \theta < 0$. Sendo assim, não é esperada a observação do segundo harmônico espalhado pelas moléculas. Todavia, devido às flutuações de orientação, em um dado instante existem mais moléculas com seus eixos ζ fazendo um ângulo θ com o eixo z , tal que, $0 < \theta < \pi/2$. Logo, o espalhamento do segundo harmônico por moléculas em um meio isotrópico é devido às flutuações de orientação.

A polarização macroscópica é a soma de todos os momentos de dipolos de N moléculas orientadas aleatoriamente e contidas no volume V :

$$P_i = \frac{1}{V} \sum_1^N \mu_i \quad (6.15)$$

onde os μ_i são dados pelas eqs. (6.7), (6.8) e (6.9). Considerando somente os termos não lineares destas equações temos que [6]:

$$P_i(2\omega) = B_i E_z^2 \quad (6.16)$$

Os coeficientes B_i são dados por:

$$B_x = \frac{\beta_{333}}{v} \sum_1^N \cos^2 \theta_i \sin \theta_i \cos \varphi_i \quad (6.17)$$

$$B_y = \frac{\beta_{333}}{v} \sum_1^N \cos^2 \theta_i \sin \theta_i \sin \varphi_i \quad (6.18)$$

$$B_z = \frac{\beta_{333}}{v} \sum_1^N \cos^3 \theta_i \quad (6.19)$$

É possível demonstrar que a média da polarização macroscópica é nula [5]. Todavia, a intensidade da luz espalhada do segundo harmônico deve depender da variância da polarização, $\langle P^2(2\omega) \rangle$. As componentes $\langle P_i^2(2\omega) \rangle$ são:

$$\langle P_x^2(2\omega) \rangle = \langle P_y^2(2\omega) \rangle = \frac{1}{35v^2} N\beta_{333}^2 E_z^4 \quad (6.20)$$

$$\langle P_z^2(2\omega) \rangle = \frac{1}{7v^2} N\beta_{333}^2 E_z^4 \quad (6.21)$$

Assim, o espalhamento do segundo harmônico, causado por flutuações de orientação, independe da orientação aleatória das moléculas. Ele é idêntico à soma do segundo harmônico gerado por N espalhadores individuais. Logo a intensidade $I(2\omega)$ espalhada em uma dada direção é dada por:

$$I(2\omega) = g\beta^2 I(\omega)^2 \quad (6.22)$$

onde g é um fator que depende da geometria do espalhamento e correções de campo local, β é a componente da primeira hiperpolarizabilidade na direção ζ e $I(\omega)$ é a intensidade da luz incidente.

Quando temos um sistema com duas espécies de moléculas distintas, as contribuições de cada espécie para o sinal de espalhamento hiper-Rayleigh irão se somar. Para um sistema formado por um soluto dissolvido em um solvente, o sinal total será dado por:

$$I(2\omega) = G(\rho_{\text{sol}}\beta_{\text{sol}}^2 + \rho_{\text{mol}}\beta_{\text{mol}}^2) I(\omega)^2 \quad (6.23)$$

onde o fator G inclui o fator g e fatores experimentais de detecção, ρ é a concentração, dada em número de moléculas por cm^3 , e os subíndices sol e mol se referem ao solvente e à molécula que compõem o soluto, respectivamente.

6.2 – A técnica de espalhamento hiper-Rayleigh

A técnica de espalhamento hiper-Rayleigh é relativamente simples e baseia-se na dependência quadrática do sinal $I(2\omega)$ em função da intensidade da luz incidente, como pode ser verificado na eq. (6.23). Temos ainda que quando a concentração de soluto for baixa, não alterando significativamente a concentração de solvente, o sinal de hiper-Rayleigh terá uma dependência linear com ρ_{mol} .

O primeiro método proposto de HRS foi o de referência interna (MRI) [3]. Neste método realiza-se uma série de medidas com diferentes concentrações ρ_{mol} , obtendo-se parábolas cujo os coeficientes serão:

$$\frac{I(2\omega)}{I(\omega)^2} = G(\rho_{\text{sol}}\beta_{\text{sol}}^2 + \rho_{\text{mol}}\beta_{\text{mol}}^2) \quad (6.24)$$

Um gráfico desses coeficientes em função da concentração será uma reta com coeficiente angular $G\beta_{\text{mol}}^2$ e com coeficiente linear a dado por: $G\rho_{\text{sol}}\beta_{\text{sol}}^2$. Assim, se tivermos o conhecimento prévio da primeira hiperpolarizabilidade do solvente, podemos determinar o fator G pelo gráfico. A partir do conhecimento de G é possível determinar o valor da primeira hiperpolarizabilidade da molécula estudada pela inclinação da curva.

O MRI é muito impreciso pelo fato de β_{sol} ser muito pequeno, de forma que a reta toca o eixo das abscissas em um ponto muito próximo de zero causando uma

incerteza muito grande no valor de G . Além disso, ele só pode ser aplicado quando a molécula do solvente não tem centro de inversão, ou seja, quando β_{sol} for não nulo.

Um outro método para a determinação de β usando o HRS é o de referência externa (MRE). Neste método, é comparado o sinal $I(2\omega)_{\text{ref}}$ de uma solução que tenha seu valor de β bem conhecido, com o sinal $I(2\omega)$ da solução da molécula cujo valor de β se deseja determinar. Aqui toma-se o cuidado para que as condições experimentais sejam as mesmas para as duas moléculas, de forma que o fator G será o mesmo.

O quociente entre os coeficientes angulares obtidos dos gráficos de $I(2\omega)/I(\omega)^2$ pela concentração em função da concentração de cada molécula será [7]:

$$\frac{G\beta_{\text{mol}}^2}{G\beta_{\text{ref}}^2} = \frac{b_{\text{mol}}}{b_{\text{ref}}}$$

logo:

$$\beta_{\text{mol}} = \left(\frac{\beta_{\text{ref}}^2 b_{\text{mol}}}{b_{\text{ref}}} \right)^{1/2} \quad (6.25)$$

onde, b_{mol} e b_{ref} são as inclinações das retas obtidas pelo ajuste dos pontos experimentais. Assim, o MRE tem a vantagem de não depender do fator geométrico G , o que dá exatidão ao resultado da medida. Uma molécula muito usada como referência é a para-nitroanilina, pNA, por ter um sinal de HRS razoavelmente intenso e o valor de β bem estabelecido na literatura. Na figura 6.2 apresentamos um exemplo de uma medida

típica realizada com o pNA, onde é possível perceber a dependência quadrática do sinal de HRS com a intensidade de excitação.

Figura 6.2 – Medida típica de HRS realizada com pNA em duas concentrações distintas: (●) $7,4 \times 10^{19}$ e (●) $4,7 \times 10^{19}$ moléculas / cm³.

O arranjo experimental para a medida de HRS usado neste trabalho é apresentado na figura 6.3. Ele é constituído de um laser de Nd:YAG pulsado, operando em 1064 nm, com duração de pulso de 10 ns e uma taxa de repetição de 20 Hz. Para variar a intensidade de excitação foram usados dois polarizadores cruzados, P1 e P2, e uma lâmina de onda entre eles. Para evitar sinais espúrios, como resquícios da luz da lâmpada de excitação do laser, a cubeta e o sistema de coleta do sinal foram montados dentro de uma câmara escura com um filtro, FRG, na entrada que elimina qualquer luz visível que acompanha o feixe do laser. O sinal de referência é coletado pelo detetor D1 e o de HRS pela fotomultiplicadora, D2, que tem um filtro de interferência, FI, centrado

em 532 nm na sua entrada. Os dois sinais são integrados pelo Box Car e gravados pelo computador.

Figura 6.3 – Esquema do arranjo experimental de HRS. O laser operando 1064 nm, com pulsos de duração de 10 ns excita a amostra A. O sistema de detecção do sinal é promovido pelas lentes L2 e L3 e pela fotomultiplicadora D2 ligada ao Box Car.

6.3 – Medidas de β de moléculas de porfirinas

Moléculas de porfirinas são uma importante classe de moléculas que participam de vários processos biológicos, como a fotossíntese [8] e o transporte de oxigênio para as células [9]. Mais recentemente elas vem sendo extensivamente usadas por suas aplicações médicas no tratamento de tumores cancerígenos pela técnica de fototerapia dinâmica. Nesta técnica, as moléculas de porfirina, previamente injetadas no paciente e

acumuladas nas células tumorais, são excitadas para o primeiro estado singlete excitado e daí podem decair para o estado tripleto. Neste estado a molécula pode interagir com o oxigênio presente na célula promovendo-o para um estado excitado. O oxigênio no estado singlete é cáustico para a célula, levando esta à morte.

Realizamos medidas com a tetrapiridilporfirina, TPyP, também denominada porfirina base livre, e a metalotetrapiridilporfirina de zinco. Essas moléculas foram sintetizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos seguindo o procedimento apresentado na referência 10.

A forma estrutural da tetrapiridilporfirina é apresentada na figura 6.4. Ela possui um anel central com 16 átomos, contendo quatro anéis pirrólicos que são ligados por átomos de carbono através de uma ligação coordenada π . Possuem quatro grupos piridinas ligados aos meso carbonos, podendo ser estabilizada por dois átomos de hidrogênio, no caso da base livre, ou por um átomo metálico central no caso das metaloporfirinas [11].

Figura 6.4 – Estrutura molecular da porfirina base livres (a) e da metaloporfirina de zinco (b).

As medidas foram realizadas com o arranjo experimental apresentado na figura 6.3 e a pNA como molécula de referência. As soluções de TPyP em clorofórmio foram preparadas em concentrações da ordem de 10^{16} moléculas/cm³ e as de pNA em metanol com concentrações da ordem de 10^{19} moléculas/cm³. As soluções foram filtradas com filtros MilliPore de 0,25 µm para evitar espalhamento por partículas grandes, o que alteraria o sinal de HRS.

Na figura 6.5 apresentamos os espectros de absorção da TPyP e da ZnTPyP. No comprimento de onda de excitação, $\lambda = 1064$ nm, as moléculas não absorvem luz, todavia, o segundo harmônico em $\lambda = 532$ nm é parcialmente absorvido. Neste caso, o sinal de HRS será atenuado pela absorção linear da molécula. Para corrigir a atenuação devido à absorção usamos a lei de Beer-Lambert que pode ser expressa na forma [7]:

$$I_m = I_{HRS} e^{-N\sigma L} \quad (6.26)$$

onde I_m é o sinal medido, I_{HRS} é o sinal de HRS gerado, N é a concentração da solução, σ a seção de choque da molécula e L é o caminho óptico do sinal dentro da solução, que no nosso caso é a distância do foco até a parede da cubeta. Assim, para corrigir o efeito de absorção e calcular a concentração da solução, foram medidos os espectros de absorção de todas as soluções usadas.

Figura 6.5 – Espectros de absorção da TPyP e ZnTPyP.

Na figura 6.6 temos os gráficos de $I_{2\omega}/I_{\omega}^2$ em função da concentração, já com a correção da absorção, onde é possível perceber a dependência linear do sinal de HRS com a concentração. Usando as inclinações das retas de ajuste dos gráficos da figura 6.4, a eq. (6.25) e o valor da primeira hiperpolarizabilidade do pNA como sendo de 23×10^{-30} esu no intervalo de concentração que usamos [7], encontramos que o valor de β para a molécula de TPyP é de 1909×10^{-30} esu. Este valor é cerca de 83 vezes maior que o do pNA.

Figura 6.6 – Sinal de HRS da TPyP e do pNA. A inclinação das retas de ajuste é dada por α .

As medidas de HRS feitas do modo apresentado aqui, com a variação da intensidade, é uma medida demorada, sendo necessário um dia de medida para determinar a primeira hiperpolarizabilidade de molécula. Medidas longas não são apropriadas para o uso da técnica de HRS, pois as condições do experimento podem variar durante o dia e interferir no valor de G , que passaria a não ser exatamente o mesmo para a molécula de referência e a molécula estudada.

Para agilizar as medidas optamos por deixar a intensidade fixa e variamos somente a concentração das soluções. Assim, dividindo-se o sinal de HRS pelo sinal de referência para várias concentrações obtivemos uma dependência linear, como mostrado na eq. (6.24). Usando esse procedimento, o tempo de medida diminuiu para cerca de uma hora para cada molécula. Repetimos a medida de β para a TPyP e o resultado foi de: $\beta_{TPyP} = 2147 \times 10^{-30} \text{ esu}$, que concorda com o resultado obtido pelo método com variação da intensidade, dentro do erro de 20 % estimado para nossas medidas,

validando assim nosso método. Os gráficos dos resultados obtidos são mostrados na figura 6.7, onde cada ponto no gráfico é a média de 30 medidas em cada concentração.

Figura 6.7 – Medidas de HRS de pNA e TPyP sem variação de intensidade. O β calculado da TPyP a partir das inclinações α das retas foi de 2147×10^{-30} esu .

Foram realizadas medidas com a ZnTPyP e o valor medido da sua primeira hiperpolarizabilidade foi: $\beta = 5797 \times 10^{-30}$ esu . Este valor é cerca de 2,7 vezes maior que o da TPyP e aproximadamente 250 vezes superior ao do pNA. Associamos esse aumento de β na ZnTPyP a transferência de carga entre o átomo central e o anel, Na figura 6.8 apresentamos os gráficos com as medidas da ZnTPyP e do pNA.

Figura 6.8 – Medidas de HRS de pNA e ZnTPyP sem variação de intensidade. O β calculado da ZnTPyP a partir das inclinações α das retas foi de 5797×10^{-30} esu.

Os valores da primeira hiperpolarizabilidade das tetrapiridilporfirinas, medidas nesse trabalho, variam de 85 a 250 vezes o valor do β do pNA, e são da mesma ordem de outras porfirinas reportadas na referencia [12], indicando a possibilidade de utilizar essas moléculas como corantes em filmes ou ligados a polímeros destinados a aplicações, baseadas em propriedades ópticas de segunda ordem.

6.4 – Medidas de β de moléculas de corantes

Nesta seção apresentamos os resultados das medidas de HRS de uma série de corantes conjugados, com diferentes radicais em suas cadeias laterais, que foram desenvolvidos como candidatos a serem empregados em dispositivos baseados em efeitos não lineares, devido as suas boas propriedades físico-químicas para aplicações em óptica não linear, que são: estabilidade química e térmica, só degradando a temperaturas acima de 250 °C e boa solubilidade em solventes orgânicos [13].

As moléculas usadas nesse trabalho foram sintetizadas no Departamento de Química da Clark Atlanta University, pelo grupo do prof. Xiu R. Bu. Na figura 6.9 apresentamos a estrutura desses corantes, que têm um longo caminho de conjugação, com um grupo NO_2 ligado a um grupo fenil em uma extremidade e diferentes grupos R ligados a grupos fenil nas extremidades opostas. Os grupos R são: H, CH_3 , OCH_3 .

Figura 6.9 – Estrutura molecular dos corantes estudados. As moléculas podem ter diferentes grupos R que são: H, CH_3 e OCH_3 .

Esses corantes são transparentes no infravermelho próximo, não apresentando absorção em 1064 nm. As bandas de absorção são observadas no visível e o sinal de HRS deve ser corrigido seguindo o mesmo procedimento descrito para as porfirinas na seção anterior. Na figura 6.10 apresentamos o espectro de absorção das moléculas.

Figura 6.10 – Espectro de absorção das moléculas de corante estudadas.

As medidas de HRS foram realizadas seguindo o mesmo procedimento descrito na seção anterior, sem a variação da intensidade de excitação. Como as moléculas apresentam absorção em 532 nm, foi novamente usada a lei de Beer-Lambert para corrigir o sinal de HRS medido. Na figura 6.11 são apresentadas as medidas realizadas para as moléculas e para o pNA. Os valores obtidos para β são apresentados na Tabela 6.1.

Os valores de β para os compostos com radicais R: H e CH₃ são próximos, já o composto com grupo metóxi, -OCH₃, nas posições R da molécula tem um valor de β bem maior, uma explicação para este aumento é a injeção de dois elétrons na estrutura pelo oxigênio, resultando em um maior valor da primeira hiperpolarizabilidade.

Figura 6.11 – Medidas de HRS dos corantes estudados e da referência, pNA.

Tabela 6.1 – Valores do β das moléculas de corante usando o pNA como referência.

Molécula	β (esu)
pNA	23×10^{-30}
H	1058×10^{-30}
CH3	1396×10^{-30}
OCH ₃	2132×10^{-30}

6.5 – Referências

- [1] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 681, 1965.
- [2] D. L. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1307, 1967.
- [3] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2980, 1991.
- [4] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 3285, 1992.
- [5] K. Clays, A. Persoons, *Advances in Chemical Physics Series*, **LXXXV**, 455, 1994.
- [6] A. G. Bezerra Júnior, “ Propriedades Ópticas Não Lineares de Materiais Orgânicos: Derivados de Retinal e Compostos Mesoioônicos”, Tese de doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 1999.
- [7] M. A. Pauley, H. W. Guan, C. H. Wang, *J. Chem. Phys.*, **104**, 7821, 1996.
- [8] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, New York, John Wiley & Sons Inc., 1995
- [9] K. M. T. de Oliveira, “Estudo Quântico Semi-Empírico I.N.D.O. de Monômeros e Dímeros de Ferro-Porfirina”, Dissertação de mestrado apresentada, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1996.
- [10] L. R. Dinelli, “Metaloporfirinas Bimetaladas com A 5, 10, 15, 20 Piridilporfirina Contendo Complexos Fosfínicos de Rutênio Periféricos”, Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 1999.
- [11] N. M. Barbosa Neto, “Limitação Óptica em Complexos de Porfirina e Metaloporfirina”, Dissertação de mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.

- [12] S. M. LeCours, H. W. Guan, S. G. DiMagno, C. H. Wang, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1497, 1996.
- [13] J. Santos, E. A. Mintz, O. Zehnder, C. Bosshard, Xiu R. Bu, P. Günter, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 805, 2001.

7 – Conclusões

Neste capítulo apresentamos as conclusões finais deste trabalho, seguidas de sugestões para trabalhos futuros, que visam dar continuidade aos estudos aqui iniciados.

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas não-lineares de moléculas de aminoácidos e de cristais de L-treonina, com e sem centro de cor. Também foram estabelecidas as primeiras hiperpolarizabilidades de moléculas de porfirinas e de corantes orgânicos.

No Capítulo 3 foi apresentado o estudo, com o uso da técnica de varredura z, das propriedades de terceira ordem de cinco aminoácidos que representam os três grupos dessas moléculas, diferenciando-se pela carga do grupo R: L-alanina e L-prolina, grupo R apolar; L-treonina e L-serina, grupo R polar não carregado; L-arginina, grupo R polar carregado. Os valores da segunda hiperpolarizabilidade obtidos são da ordem de 1×10^{-36} esu. A L-arginina tem o maior valor de γ . Atribuímos isso ao fato dessa molécula possuir um grupo R carregado, que aumenta a delocalização de carga. Para os demais aminoácidos, os grupo R são descarregados e apresentaram valores similares de γ .

Foi ainda realizado um estudo teórico da segunda hiperpolarizabilidade dessas moléculas a partir de métodos de química quântica, com o programa MOPAC 6.0, que usa o método semi-empírico Austin Model (AM1). Os resultados teóricos e experimentais têm o mesmo comportamento, indicando que os efeitos não lineares das moléculas de aminoácidos em 775 nm são de origem puramente eletrônica, uma vez que as medidas foram realizadas em regime não ressonante e o método AM1 não leva em conta efeitos térmicos.

No Capítulo 4 fizemos o estudo do comportamento de γ em função do pH. Foram estudadas três moléculas, novamente representando cada grupo de aminoácidos: L-prolina, L-serina e L-arginina. Quando temos uma solução em pH próximo do ponto

isoelétrico, a maioria das moléculas estão na configuração *zwitterionic*, ou seja, não têm carga líquida, estando com os radicais COO^- e NH_3^+ carregados. Já em pH mais ácidos, ou mais básicos, um desses radicais é neutralizado, ficando a solução com uma mistura de moléculas nas configurações neutra e carregada. Nesse estudo foi possível demonstrar, pela variação da transmitância normalizada, a correlação entre a distribuição de carga molecular, que depende da protonação e deprotonação da molécula, e processos não lineares no regime não ressonante. Em princípio, nossos resultados mostram que é possível determinar os parâmetros pK_a e pK_b das moléculas de aminoácidos em regime não ressonante usando a técnica de varredura Z.

No Capítulo 5 foram estudadas as propriedades ópticas de terceira ordem de cristais de L-treonina, onde foi empregada a técnica de varredura Z oscilante. Inicialmente determinamos o n_2 para os três eixos principais, x, y e z, em 775 nm, observando-se que a anisotropia do índice de refração linear é mantida para o não-linear, com $n_{2x} < n_{2y} < n_{2z}$. Em seguida, a dispersão do índice de refração não linear no visível e infravermelho próximo desses cristais foi estabelecida nas direções x e z, uma vez que o n_{2y} tem o seu valor entre n_{2x} e n_{2z} . Todos os valores obtidos foram da ordem de $1 \times 10^{-20} \text{ m}^2 / \text{W}$, que são valores similares aos de cristais inorgânicos.

Foram ainda apresentadas as primeira medidas ópticas em cristais de L-treonina irradiadas com raio x. Esses cristais apresentam um conjunto de bandas na região do azul, iniciando em 500 nm, o que lhe dá uma coloração amarela. Realizamos medidas da dispersão do índice de refração não-linear desses cristais na região do visível e infravermelho próximo. Para efeito de comparação, usamos a mesma amostra empregada para determinar a dispersão do cristal não irradiado, que foi irradiada por 30

minutos, tempo suficiente para obter uma coloração uniforme. Os valores de n_2 obtidos foram uma ordem de grandeza menor que os do cristal não irradiado. Não foi observada absorção de dois fótons em nenhum comprimento de onda.

No Capítulo 6 foi apresentado um resumo teórico do espalhamento hiper-Rayleigh e a técnica de medida da primeira hiperpolarizabilidade, β , de moléculas em solução que utiliza esse efeito. Aqui fizemos uma mudança no procedimento experimental tradicionalmente usado, o que proporcionou uma maior rapidez na realização das medidas e a obtenção de resultados mais confiáveis. Foram realizadas medidas em moléculas de tetrapiridilporfirina, TPYP, e metalotetrapiridilporfirina de zinco, ZnTPYP. Os valores de β obtidos para essas moléculas são altos, sendo: $\beta_{\text{TPYP}} = 2147 \times 10^{-30}$ esu e $\beta_{\text{ZnTPYP}} = 5797 \times 10^{-30}$ esu. Os resultados obtidos indicaram que a presença do átomo metálico no anel central aumenta bastante a não linearidade da molécula, devido a troca de carga entre os dois, concordando com resultados obtidos na literatura para outras porfirinas.

Foram realizadas ainda medidas em uma série de corantes orgânicos com diferentes radicais incorporados a uma das extremidades da molécula. Os resultados mostraram que essas moléculas são boas candidatas para serem usadas em dispositivos ópticos não lineares, incorporados a polímeros. Pois, além de possuírem uma boa estabilidade química e térmica, têm altos valores de β , variando de 1058×10^{-30} a 2132×10^{-30} esu. Este valor é maior para moléculas com o radical metoxi incorporado na extremidade, o que era esperado, uma vez que este radical injeta dois elétrons na estrutura.

Como continuidade deste trabalho devem ser determinadas as propriedades não lineares de terceira ordem de outros cristais de aminoácidos. Com isso pretende-se verificar a dependência entre essas propriedades e os grupo de aminoácidos na forma cristalina. Também devem ser completados os estudos das propriedades ópticas dos cristais de L-treonina com centro de cor e tentar relacioná-las com os radicais formados quando o cristal é irradiado. A identificação dos radicais formados já está sendo feita através de EPR pelo grupo de Biofísica do IFSC. Também deve-se estender este estudo para outros cristais.

Além disso estamos implementando melhorias no nosso experimento de espalhamento hiper-Rayleigh visando aumentar a sua sensibilidade. Com essas mudanças pretendemos ser capazes de medir β de pequeno valor, possibilitando o estudo de um número maior de moléculas.

A – Propagação de luz em meios anisotrópicos.

A.1 – Elipsóide de índices

A aplicação de um campo elétrico em meios isotrópicos induz uma polarização que é paralela ao campo aplicado e proporcional à suscetibilidade χ do meio, que é um escalar. Porém, quando o meio é anisotrópico, como na maioria dos cristais, a polarização não é mais necessariamente na mesma direção do campo aplicado, a sua direção e magnitude vão depender da direção de aplicação do campo. Nesses casos a suscetibilidade é um tensor e a polarização é dada por:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \hat{\chi} \mathbf{E}$$

Assim,

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot \begin{vmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{vmatrix} \quad (\text{A.1})$$

O tensor $\hat{\chi}$ tem nove termos, mas pode ser escolhido um conjunto de eixos ortogonais tais que os elementos fora da diagonal sejam nulos [1]. Estes eixos são conhecidos como os eixos dielétricos principais. Nesse sistema de eixos, as componentes da polarização são:

$$\begin{aligned}
P_x &= \epsilon_0 \chi_{11} E_x \\
P_y &= \epsilon_0 \chi_{22} E_y \\
P_z &= \epsilon_0 \chi_{33} E_z
\end{aligned}
\tag{A.2}$$

A permissividade do meio se relaciona com a suscetibilidade na forma,

$$\hat{\epsilon} = (1 + \hat{\chi})\epsilon_0 \tag{A.3}$$

onde $\hat{\epsilon}$, conhecido como tensor dielétrico, também possui nove elementos, mas por ser simétrico tem o número de componentes independentes reduzidas para seis. Como o índice de refração do meio depende de $\hat{\epsilon}$, ele também varia com a direção de propagação e com a polarização da luz incidente, sendo que seus elementos são definidos como:

$$n_{ij}^2 = \frac{\epsilon_{ij}}{\epsilon_0} \tag{A.4}$$

A expressão para a densidade de energia elétrica para um meio anisotrópico, homogêneo, não absorvedor e não magnético é dada por [2],

$$U_e = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = \frac{1}{2} \sum_{ij} E_i \epsilon_{ij} E_j = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{ij} n_{ij}^2 E_i E_j \tag{A.5}$$

onde $\mathbf{D}$ é o vetor deslocamento elétrico que se relaciona com a polarização e o campo elétrico na forma,

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \\ \mathbf{D} &= \hat{\epsilon} \mathbf{E}\end{aligned}\tag{A.6}$$

Usando os eixos dielétricos principais, temos que

$$n_{ij} = \sum_i n_i \delta_{ij}\tag{A.7}$$

Logo,

$$\begin{aligned}U_e &= \frac{\epsilon_0}{2} (n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2) \\ (n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2) &= \frac{2U_e}{\epsilon_0}\end{aligned}\tag{A.8}$$

Usando a eq. (2.6) na (2.8) obtemos:

$$\frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} = 2\epsilon_0 U_e\tag{A.9}$$

Tomando U_e constante em todas as possíveis direções de propagação e associando um vetor posição $\mathbf{r}$ a cada ponto descrito pelo vetor $\mathbf{D}$, podemos re-escrever a eq. (A.9) como,

$$\frac{x}{n_x^2} + \frac{y}{n_y^2} + \frac{z}{n_z^2} = 1\tag{A.10}$$

Esta é a equação de um elipsóide, que tem como eixos principais os índices de refração do material nas direções dos eixos dielétricos principais, figura A.1. Esse elipsóide é conhecido como elipsóide de índices ou indicatriz óptica. O conhecimento dos índices de refração, n_x , n_y e n_z , é importante pois determina como uma onda eletromagnética se propaga no meio.

Figura A.1 – Elipsóide de índices ou indicatriz óptica de um cristal anisotrópico.

Em cristais isotrópicos, os índices de refração nos três eixos principais são iguais e o elipsóide se reduz a uma esfera. Já para cristais anisotrópicos, existem duas possibilidades: $n_x = n_y \neq n_z$ e $n_x \neq n_y \neq n_z$ [3]. No primeiro caso, a seção transversal no plano xy é um círculo e os cristais que têm esse comportamento são chamados uniaxiais. No segundo caso, a seção transversal em qualquer plano é uma elipse e os cristais desse grupo são chamados de biaxiais.

Os cristais anisotrópicos podem ainda ser classificados pelos valores relativos entre os índices de refração nos eixos principais. Quando em um cristal uniaxial, o valor de $n_z > n_{x,y}$ o cristal é dito positivo e negativo quando $n_z < n_{x,y}$. Quando em um cristal

biaxial, n_y é mais próximo de n_x o cristal é positivo e se for mais próximo de n_z é negativo. Aqui estamos usando convenção mais aceita que é: $n_x < n_y < n_z$.

Quando uma onda eletromagnética se propaga num cristal anisotrópico, seu campo elétrico pode ser decomposto em duas componentes, uma no plano xy (raio ordinário) e outra perpendicular a esta e à direção de propagação da onda (raio extraordinário), tendo assim velocidades de propagação diferentes, o que causa uma diferença de fase entre as componentes. Contudo existem direções onde todas as ondas com o mesmo comprimento de onda, se propagam com a mesma velocidade, independente da polarização. Essas direções são chamadas de eixos ópticos e a seção transversal a esses eixos é um círculo. Em cristais uniaxiais existe um único eixo óptico que coincide com o eixo z. Em cristais biaxiais existem dois eixos ópticos que se localizam no plano xz. Definindo como $2V$ o menor ângulo entre os eixos ópticos, a bissetriz desse ângulo coincide com o eixo z quando o cristal é positivo, e com o eixo x quando é negativo. Na figura A.2 são representadas as indicatrizes para cristais biaxiais positivos e negativos.

Figura A.2 – Indicatriz biaxial para cristais positivos e negativos.

A.2 – Propagação de uma onda plana em um meio anisotrópico

Vamos tratar agora o problema de uma onda plana propagando-se num meio anisotrópico. Neste caso, por causa da anisotropia do meio, a velocidade da luz vai depender tanto da polarização da onda quanto da direção de propagação. Portanto, dada uma direção de propagação no meio, existem duas soluções bem definidas de polarização e velocidade da fase da onda [1]. Considerando o meio sem cargas livres, $\rho = 0$, e sem correntes, $|\mathbf{J}| = 0$, os campos elétrico e magnético são descritos por:

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \\ \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}\end{aligned}\tag{A.11}$$

onde:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_0 &= E_x \hat{\mathbf{i}} + E_y \hat{\mathbf{j}} + E_z \hat{\mathbf{k}} \\ \mathbf{H}_0 &= H_x \hat{\mathbf{i}} + H_y \hat{\mathbf{j}} + H_z \hat{\mathbf{k}}\end{aligned}\tag{A.12}$$

sendo:

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} \mathbf{n} \mathbf{s} = n k_0 \mathbf{s}\tag{A.13}$$

Das equações de Maxwell temos as relações:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= -\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}\tag{A.14}$$

Usando as expressões dos campos dadas pelas eqs. (A.11) em (A.14) obtemos:

$$\begin{aligned}\mathbf{k} \times \mathbf{E} &= \omega \mu \mathbf{H} \\ \mathbf{k} \times \mathbf{H} &= -\omega \epsilon \mathbf{E}\end{aligned}\tag{A.15}$$

Fazendo o produto vetorial de $\mathbf{k}$ na primeira da eqs. (A.15) e eliminando $\mathbf{H}$, temos:

$$\mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{E} + \omega^2 \mu \epsilon \mathbf{E} = 0\tag{A.16}$$

e usando o tensor $\hat{n}^2$, definido pela eq. (A.4), juntamente com a eq. (A.13), encontramos:

$$n^2 (\mathbf{s} \times \mathbf{s} \times \mathbf{E}) + \hat{n}^2 \mathbf{E} = 0\tag{A.17}$$

Usando a identidade vetorial, $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$, obtemos:

$$\mathbf{s} \times \mathbf{s} \times \mathbf{E} = (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})\mathbf{s} - (\mathbf{s} \cdot \mathbf{s})\mathbf{E} = -\mathbf{E} + (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})\mathbf{s}\tag{A.18}$$

Assim, a eq. (A.17) fica na forma:

$$n^2 [(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})\mathbf{s} - \mathbf{E}] + \hat{n}^2 \mathbf{E} = 0$$

ou

$$n^2 \left[\left(\sum_j s_j E_j \right) \mathbf{s} - \mathbf{E} \right] + \sum_j n_{ij}^2 E_j = 0\tag{A.19}$$

Escrevendo esta equação num sistema em que a eq. (A.7) é válida , temos:

$$\sum_j [n_{ij}^2 - n^2(\delta_{ij} - s_i s_j)] E_j = 0 \quad (\text{A.20})$$

Esta equação pode ser considerada uma equação de auto valores. Sua solução leva aos valores de n^2 e às componentes E_j para cada valor de n^2 . Logo, a eq. (A.20) fornece dois pares, campo propagante e índice de refração, para uma dada direção de propagação s . O sistema formado por esta equação tem três equações homogêneas, que só tem solução não trivial se o seu determinante for igual a zero, ou seja:

$$\begin{vmatrix} n_{xx}^2 - n^2(1 - s_x^2) & -n^2 s_x s_y & -n^2 s_x s_z \\ -n^2 s_y s_x & n_{yy}^2 - n^2(1 - s_y^2) & n^2 s_y s_z \\ -n^2 s_z s_x & -n^2 s_z s_y & n_{zz}^2 - n^2(1 - s_z^2) \end{vmatrix} \equiv 0 \quad (\text{A.21})$$

Desse determinante resulta uma equação biquadrada, cuja suas raízes são quatro valores para n . Só iremos considerar as raízes positivas, uma vez que n é positivo por definição.

Se usarmos como sistema de referência os eixos dielétricos principais, que diagonalizam o tensor $\hat{n}^2$, a equação biquadrada terá uma forma mais simples. Usando novamente a eq. (A.7), temos:

$$An^4 + Bn^2 + C = 0$$

$$\begin{aligned} A &= n_x^2 s_x^2 + n_y^2 s_y^2 + n_z^2 s_z^2 \\ B &= (1 - s_x^2) n_y^2 n_z^2 + (1 - s_y^2) n_x^2 n_z^2 + (1 - s_z^2) n_x^2 n_y^2 \\ C &= n_x^2 n_y^2 n_z^2 \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Resolvendo esta equação encontramos os dois valores possíveis de n . Para obter as componentes do campo elétrico E , referentes a cada valor de n , basta substituí-lo na eq. (A.20).

A.3 – Superfície normal

Usando as eqs. (A.13) e (A.18) podemos escrever a eq. (A.16) na seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \omega\mu\epsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega\mu\epsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega\mu\epsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{A.23})$$

Para que esse sistema tenha solução não trivial, seu determinante tem que ser igual a zero. Assim:

$$\begin{vmatrix} \omega\mu\epsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega\mu\epsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega\mu\epsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} \equiv 0 \quad (\text{A.24})$$

A equação acima pode ser representada por uma superfície tridimensional no espaço dos k 's, conhecida como superfície normal que é composta de duas camadas que se sobrepõem em dois, nos cristais uniaxiais, ou quatro pontos, nos cristais biaxiais. As retas que ligam dois pontos, diametralmente opostos, conhecidas com os eixos ópticos do cristal. Para cada direção de propagação existem dois valores para k que são soluções da eq. (A.24), uma para o raio ordinário e outra para o extraordinário, sendo que, nas

direções dos eixos ópticos as duas soluções conhecidas. Estes valores são dados pela interseção da direção de propagação e a superfície. A visualização da superfície normal é um pouco difícil, por esse motivo é mais comum usar as suas curvas de nível. Vamos verificar alguns casos particulares dessas curvas de nível.

Plano $k_x k_y$

Neste caso, temos uma onda propagando numa direção paralela ao plano $k_x k_y$, logo, $k_z = 0$. Assim a eq. (A.24) é simplificada, ficando na forma:

$$(\omega\mu\epsilon_z - k_x^2 - k_y^2)(\omega\mu\epsilon_x - k_y^2)(\omega\mu\epsilon_y - k_x^2) - k_x^2 k_y^2 = 0 \quad (\text{A.25})$$

Para que esta equação seja satisfeita, um dos termos, ou ambos, deve ser igual a zero.

Fazendo o primeiro termo nulo, temos:

$$k_x^2 + k_y^2 = \omega^2 \mu \epsilon_z = \left(n_z \frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (\text{A.26})$$

Esta é a equação de uma circunferência de raio igual a $n_z \omega / c$ no plano.

Fazendo agora o segundo termo da eq. (A.25) nulo, temos:

$$\frac{k_x^2}{\omega^2 \mu \epsilon_y} + \frac{k_y^2}{\omega^2 \mu \epsilon_x} = \frac{k_x^2}{(n_y \omega / c)^2} + \frac{k_y^2}{(n_x \omega / c)^2} = 1 \quad (\text{A.27})$$

Esta é a equação de uma elipse com os eixos principais dados pelos denominadores da eq. (A.27). Na figura A.3 temos a representação gráfica das eqs. (A.26) e (A.27).

Figura A.3 – Curva de nível da superfície normal no plano $k_z = 0$. O índice de refração para os raios ordinários e extraordinário são determinados pela interseção da direção de propagação e as duas curvas, a circunferência (raio ordinário) e a elipse (raio extraordinário).

Plano $k_x k_z$

Repetindo o procedimento anterior para o plano $k_y = 0$, a eq. (A.24) fica na forma:

$$(\omega\mu\epsilon_y - k_x^2 - k_z^2)[(\omega\mu\epsilon_x - k_z^2)(\omega\mu\epsilon_z - k_x^2) - k_x^2 k_z^2] = 0 \quad (\text{A.28})$$

Igualando o primeiro e o segundo termo encontramos equações análogas às eqs. (A.26) e (A.27) que são:

$$k_x^2 + k_z^2 = \left(n_y \frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (\text{A.29})$$

$$\frac{k_x^2}{(n_z \omega/c)^2} + \frac{k_z^2}{(n_x \omega/c)^2} = 1 \quad (\text{A.30})$$

que são as equações de uma circunferência e de uma elipse. Na figura A.4 apresentamos a representação gráfica das eqs. (A.29) e (A.30). O plano $k_x k_y$ é conhecido como plano óptico por conter os eixos ópticos do cristal.

Figura A.4 – Curva de nível da superfície normal no plano $k_y = 0$, que contém os eixos ópticos.

Plano $k_y k_z$

Novamente repetimos o procedimento anterior para o plano $k_x = 0$. Assim, a eq. (A.24) fica na forma:

$$(\omega\mu\epsilon_x - k_y^2 - k_z^2)(\omega\mu\epsilon_y - k_z^2)(\omega\mu\epsilon_z - k_y^2) - k_y^2 k_z^2 = 0 \quad (\text{A.31})$$

Fazendo o primeiro e o segundo termo nulo, temos:

$$k_y^2 + k_z^2 = \left(n_x \frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{k_y^2}{(n_z \omega/c)^2} + \frac{k_z^2}{(n_y \omega/c)^2} = 1 \quad (\text{A.33})$$

que são a equação de uma circunferência de raio igual $n_x \omega / c$ e de uma elipse com eixos principais iguais aos denominadores da eq. (A.33). Na figura A.5 são representadas graficamente as eqs. (A.32) e (A.33).

Figura A.5 – Representação gráfica das curvas de nível no plano $k_x = 0$.

Podemos re-escrever a eq. (A.24) da curva normal usando a relação entre k e o índice de refração da onda propagando na direção k , dada pela eq. (A.13). Assim,

$$\begin{aligned} n_x &= \frac{k_x c}{\omega} \\ n_y &= \frac{k_y c}{\omega} \\ n_z &= \frac{k_z c}{\omega} \end{aligned} \tag{A.34}$$

Usando essas equações nas equações das curvas de nível da superfície normal, temos as curvas de nível em termos dos índices de refração, que são mostradas na figura A.6. As distâncias entre a origem e as curvas é igual aos índices de refração das duas polarizações que propagam em uma dada direção.

Figura A.6 – Curvas de nível da superfície normal do índice de refração. As interseção da direção de propagação com as curvas indicam os índices de refração das duas polarizações da onda que propaga no cristal.

A.5 – Referências

- [1] A. Yariv, P. Yeh, “Optical Waves in Crystals”, John Wiley & Sons Inc., New York, 1984.
- [2] R. K. Wangsness, “Electromagnetic Fields”, John Wiley & Sons Inc., New York, 1986.
- [3] E. E. Wahlstrom, “Cristalografia Óptica”, Ao Livro Técnico, 1969.

B – Trabalhos publicados e submetidos no decorrer da tese

- 1 – J. J. Rodrigues Jr, Carlos J. T. P. Silva, S. C. Zilio, L. Misoguti, C. R. Mendonça, “Femtosecond Z-scan measurements of nonlinear refraction in amino acid solutions” *Optical Materials*, **20**, 157, 2002.
- 2 – J. J. Rodrigues Jr, N. M. Barbosa Neto, D. T. Balogh, S. C. Zilio, L. Misoguti, C. R. Mendonça, “The influence of pH in nonresonant third-order nonlinearities of amino acid solutions”, *Optics Communications*, **216**, 233, 2003.
- 3 – J. J. Rodrigues Jr, F. D. Nunes, C. R. Mendonça, L. Misoguti, S. C. Zilio, “Linear and nonlinear properties of L-threonine crystals”, *Optical Materials*, **22**, 233, 2003.
- 4 – L. D. Boni, J. J. Rodrigues Jr, D. S. dos Santos Jr., Carlos J. T. P. Silva, D. T. Balogh, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zilio, L. Misoguti, C. R. Mendonça, “Two-photon absorption in azoaromatic compounds”, *Chemical Physics Letters*, **361**, 209, 2002.
- 5 – N. M. Barbosa Neto, L. D. Boni, J. J. Rodrigues Jr, L. Misoguti, C. R. Mendonça, L. R. Dinelli, A. A. Alzir, S. C. Zilio, “Dinamic saturable optical nonlinearities in free base tetrapyridyl porphyrin”, *Jounal of Porphyrins and Phythalocyanines*, aceito para publicação.
- 6 – V. Zucolotto, Jin-na, H. E., C. J. L. Constantino, N. M. Barbosa Neto, J. J. Rodrigues Jr, C. R. Mendonça, S. C. Zilio, Lian L. I., R. F. Aroca, O. N. Oliveira Jr., J. Kumar, “Surface-relief gratings in layer-by-layer films from azodyes: the role of photodegradations”, 2003.
- 7 – C. S. Camilo, D. S. dos Santos Jr., J. J. Rodrigues Jr, M. L. Veja, L. Misoguti, P. S., O. N. Oliveira Jr., C. R. Mendonça, “Surface-relief gratings and photoinduced

birefringence in layer-by-layer films of chitosan and azo polymer”, submetido para publicação na revista Carbohydrate Polymers, 2003.

8 – D. S. dos Santos Jr., A. Bassi, J. J. Rodrigues Jr., L. Misoguti, O. N. Oliveira Jr., C. R. Mendonça, “Light-induced storage in layer-by-layer films of chitosan and an azo dye”, submetido para publicação na revista Biomacromolecules, 2003.