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

# "Crescimento e Caracterização Óptica de Cristais de L-Treonina e L-Lisina.HCl"

José Joatan Rodrigues Júnior

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada".

Orientador: Prof. Dr. Frederico Dias Nunes

USP/IFSC/SBI
8-2-001251

São Carlos – São Paulo
1999

24/03/9918:40-meus documentos/declar-defesa

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Rodrigues Júnior, José Joatan
Crescimento e Caracterização Óptica de Cristais de L-Treonina e L-Lisina•HCl / José Joatan Rodrigues Júnior.-- São Carlos, 1999.
110 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 1999

Orientador: Prof. Dr. Frederico Dias Nunes

1. Óptica. 2. Óptica Não Linear. 3. Cristais Orgânicos. 4. Crescimento de Cristais
I. Título

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSÉ JOATAN RODRIGUES JÚNIOR APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15 DE MARÇO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:

---

Prof. Dr. Frederico Dias Nunes/UFPe

---

Prof. Dr. Tomaz Catunda/IFSC-USP

---

Profa. Dra. Iris C Linares de Torriani/UNICAMP

Em primeiro lugar a Deus por tudo,
e aos meus pais, Joatan e Celina,
por uma vida dedicada aos seus
filhos.

**AGRADECIMENTOS**

- Ao Prof. Fred pela orientação e amizade desde os tempos de iniciação científica.
- Aos Profs. Vanderlei e Zilio pela ajuda que foi fundamental para realização deste trabalho.
- A Elvira pelo amor e apoio em todos esses anos que estamos juntos.
- Ao primo e amigo Lino pela inestimável ajuda e ensinamentos no laboratório.
- Ao amigo Marcassa pela amizade e agradável convívio.
- Aos colegas do Laboratório de Óptica Não Linear: Cleber, Daniel, Fernando, Carlos, Newton e Leonardo, pelo companheirismo e amizade.
- As colegas de sala: Cristina, Kilvia e Marília, pela convivência sempre alegre e companheira.
- Aos demais colegas do Grupo de Óptica e IFSC pela amizade.
- As secretárias e técnicos do grupo: Isael, Gláucia, Gilberto, Carlos, Evaldo e Rui.
- Ao serviço de biblioteca do IFSC pela presteza nos serviços.
- A oficina mecânica do IFSC pela atenção e qualidade nos serviços.
- Ao pessoal da Oficina de Óptica pela presteza nos serviços e amizade.
- A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro que possibilitou a execução deste trabalho.
- Por fim a todas as pessoas 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 – Características Químicas dos Aminoácidos 3

1.2 – L-Treonina (Threo-α-amino-β-hydroxy-η-butyric Acido 6

1.3 – L-Lisina Monohidroclorada dihidratada (L-Lisina•HCl) 7

1.4 – Referências 8

2 – Crescimento de Cristais por Solução 10

2.1 – Introdução 11

2.2 – Cristalização 12

2.3 – Métodos de Crescimento por Solução 18

2.4 – Referência 23

3 – Crescimento de Cristais de L - Treonina e de L-Lisina Monohidroclorada Dihidratada 25

3.1 – Crescimento de Cristais de L-Treonina 26

3.1.1 – Preparação das Sementes 26

3.1.2 – Preparação dos Cristais 28

3.1.3 – Morfologia 35

3.2 – Crescimento de Cristais de L-Lisina Monohidroclorada Dihidratada 37

3.2.1 – Preparação dos Cristais 37

3.2.2 – Morfologia 39

3.3 – Referências 39

4 – Propagação de Onda Eletromagnética em um Meio Anisotrópico 40

4.1 – Tensor Dielétrico 41

4.2 – Elipsóide de Índice 43

4.3 – Propagação de uma Onda Plana em um Meio Anisotrópico 46

4.4 – Superfície Normal 48

4.5 – Relação Entre os Campos E e D 55

4.6 – Referências 61

5 – Fenômenos de Óptica não Linear de Segunda Ordem 62

5.1 – Polarização Não Linear 63

5.2 – Suscetibilidade Não Linear 65

5.3 – Casamento de Fase (*Phase-Matched*) para GSH 70

5.3.1 – Casamento de Fase em Cristais Uniaxiais 71

5.3.2 – Casamento de Fase em Cristais Biaxiais 74

5.4 – Referências 76

6 – Preparação das Amostras 77

6.1 – Orientação Óptica 78

6.2 – Corte 81

6.3 – Desbaste e Polimento 82

6.4 – Referências 85

7 – Medidas de Óptica Linear e Analise Térmica 87

7.1 – Coeficiente de Absorção 88

7.2 – Absorção Óptica de Cristais de L-Treonina e de L-Lisina•HCl 90

7.3 – Medidas do Índice de Refração de Cristais de L-Treonina e L-Lisina•HCl 91

7.4 – Analise térmica 96

7.4 – Referências 99

8 – Medidas de Geração de Segundo Harmônico em Cristais de L-Treonina e L-Lisina•HCl 100

8.1 – Medida de Eficiência de Geração de Segundo Harmônico 101

8.2 – Geração de Segundo Harmônico em L-Treonina 102

8.3 – Geração de Segundo Harmônico em L-Lisina•HCl 104

8.4 – Referências 106

9 –Conclusões 107

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Curva de titulação da glicina.

Figura 1.2 – Molécula de L-treonina.

Figura 1.3 – Molécula de L-lisina•HCl.

Figura 2.1 – Rede Espacial mais base resulta na estrutura cristalina.

Figura 2.2 – Variação da energia livre total em função do tamanho do núcleo.

Figura 2.3 – Esquema da formação de um núcleo sobre uma superfície.

Figura 2.4 – Crescimento de um cristal por difusão.

Figura 2.5 – Concentração da solução variando com a distância à superfície de cristal.

Figura 2.6 – Curva de solubilidade típica de um material com o coeficiente de temperatura da solubilidade positivo.

Figura 2.7 – Aparato usado para crescimento pelo método de circulação do solvente.

Figura 2.8 – Câmara de crescimento da TECS.

Figura 2.9 – Câmara de crescimento por decréscimo da temperatura.

Figura 3.1 – Para acelerar a "engordar" dos cristais, eles tiveram o crescimento limitado na direção de maior velocidade de crescimento.

Figura 3.2 – Cristal de L-treonina crescendo presos a um fio.

Figura 3.3 – Cristais de L-treonina crescidos pelo método de evaporação lenta do solvente.

Figura 3.4 – Sistema de crescimento por abaixamento lento da temperatura.

Figura 3.5 – Evolução da temperatura em função do tempo no experimento 1.

Figura 3.6 – Cristais de L-treonina crescidos pelo método de abaixamento lento da temperatura.

Figura 3.7 – Evolução da temperatura em função do tempo no experimento 2.

Figura 3.8 – Cristais de L-treonina crescidos pelo método de abaixamento lento da temperatura.

Figura 3.9 – Aparato usado para medir ângulos entre as superfícies do cristal.

Figura 3.10 – Morfologia de cristais de L-treonina.

Figura 3.11 – Cristal de L-lisina•HCl crescido por evaporação lenta do solvente.

Figura 3.12 – Cristal de L-lisina•HCl, crescido por abaixamento da temperatura.

Figura 3.13 – Morfologia do cristal de L-lisina•HCl

Figura 4.1 – Polarização do meio devido a um campo aplicado.

Figura 4.2 – Elipsóide de índices ou indicatriz óptica.

Figura 4.3 – Elipsóides de índices para cristais biaxiais.

Figura 4.4 – Curva de nível da superfície normal no plano $k_z = 0$.

Figura 4.5 – Curva de nível no plano $k_y = 0$, plano óptico.

Figura 4.6 – Representação da curva de nível no plano $k_x = 0$.

Figura 4.7 – Curva normal para cristais biaxiais.

Figura 4.8 – Curvas de nível nos três planos principais para cristais uniaxiais.

Figura 4.9 – Curvas de nível da superfície normal de um cristal biaxial

Figura 4.10 – Curvas de nível da superfície de velocidade de raios para cristais biaxiais.

Figura 4.11 – Plano de oscilação onde os campos elétricos e deslocamento oscilam.

Figura 4.21 – Elipsóide de índices, onde se define um novo sistema de referência.

Figura 5.1 – Esquema do experimento de Geração de Segundo Harmônico.

Figura 5.2 – Potencial de um meio não centro simétrico.

Figura 5.3 – Diagramas dos níveis de energia para os efeitos de segunda ordem.

Figura 5.4 – As direções de casamento de fase em cristais uniaxiais formam dois cones.

Figura 5.5 – Direções de casamento de fase para um cristal biaxial.

Figura 5.6 – Projeções de Wulff dos possíveis casamentos de fase para cristais biaxiais.

Figura 6.1 – Padrão de polarização característico da direção do eixo óptico.

Figura 6.2 – Aparato experimental da técnica de conoscopia.

Figura 6.3 – Relação entre os eixos principais, x, y e z, e as faces naturais dos cristais de treonina e lisina.

Figura 6.4 – Máquina de corte por fio diamantado.

Figura 6.5 – Bases para o desbaste dos cristais em diversos perfis.

Figura 7.1 – Gráfico de absorbância por comprimento de onda em um cristal de L-treonina.

Figura 7.2 – Gráfico de absorbância por comprimento de onda em um cristal de L-lisina•HCl.

Figura 7.3 – Esquema da medida do índice usando método do desvio mínimo.

Figura 7.4 – Índice de refração com o comprimento de onda de cristais de L-treonina.

Figura 7.5 – Índice de refração com o comprimento de onda de cristais de L-lisina•HCl.

Figura 7.6 – Arranjo experimental para a medida da birefrigência.

Figura 7.7 – Aparatos para analise térmica.

Figura 7.8 – Resultados de DTA e DSC em L-treonina.

Figura 7.9 – Resultados de DTA e DSC em L-lisina•HCl.

Figura 8.1 – Montagem experimental para a obtenção do loci de casamento de fase para GSH.

Figura 8.2 – Loci de casamento de fase tipo I e II para GSH em cristais de l-treonina.

Figura 8.3 – Eficiência de GSH relativa da l-treonina.

Figura 8.4 – Loci de casamento de fase tipo I e II para GSH em cristais de l-lisina.HCl.

Figura 8.5 - Eficiência de GSH relativa da l-lisina.HCl.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Os 20 aminoácidos protéicos.

Tabela 2.1 – Relação entre $\Delta G_{het}$ e $\Delta G_{hom}$.

Tabela 3.1 – Concentrações usadas no crescimento de L-treonina por evaporação lenta do solvente.

Tabela 5.1 – Condições de casamento de fase para cristais uniaxiais.

Tabela 5.2 – Condições de casamento de fase para as 14 classes de Hobden.

Tabela 6.1 – Ângulo entre os eixos ópticos para os cristais de L-treonina e L-lisina.

Tabela 6.2 – Dureza de alguns cristais de aminoácidos e de KDP.

Tabela 7.1 – Coeficientes de Sellmeier para a l-treonina.

Tabela 7.2 – Coeficientes de Sellmeier para a l-lisina•HCl.

Tabela 8.1 – Índices de refração da onda fundamental e harmônica.

Tabela 8.2 – Índices de refração da onda fundamental e harmônica.

## Resumo

Neste trabalho nós crescemos e caracterizamos oticamente cristais de L-treonina e L-lisina·HCl. Esses materiais pertencem a uma família de cristais orgânicos que tem demonstrado potencial para uso como dispositivos ópticos não lineares. Os cristais foram crescidos em solução aquosa pelos métodos de evaporação lenta do solvente e abaixamento controlado da temperatura. Realizamos medidas de óptica linear, índices de refração e a absorção óptica, e de óptica não linear, a geração de segundo harmônico (GSH). Essa nova classe de materiais não linear é de fácil crescimento e apresentam uma boa qualidade óptica e propriedades não lineares comparáveis as dos cristais de KDP.

## Abstract

In this work we grew and optically characterized L-threonine and L-lysine·HCL crystals. These materials belong to a family of organic crystals that have a potential application in nonlinear optical devices. The crystals were grown in aqueous solution by slow solvent evaporation and controlled cooling techniques. We characterized the linear and nonlinear optical properties of these materials, for example, the index of refraction, optical absorption and second harmonic generation (SHG). This new class of nonlinear medium is easy to grow and present good optical quality and nonlinear properties comparable to KDP crystals.

# 1 – Introdução

*Com a descoberta do laser há quase 40 anos abriu-se um campo novo de utilização da luz. O número de aplicações para essa nova fonte de luz vem crescendo, principalmente nos últimos anos, nas mais diversas áreas, como a medicina, a metalurgia e outras. Muitas dessas aplicações se baseiam em propriedades ópticas não-lineares, o que criou grande demanda por novos materiais que apresentem estas propriedades maximizadas e que sejam fáceis de produzir a um custo baixo. É nesta linha que se introduzem os cristais orgânicos, notadamente os aminoácidos, que têm não linearidades elevadas e são relativamente fáceis de crescer.*

Em 1960 Maiman [1] criou a primeira fonte de luz coerente, um laser de rubi emitindo no vermelho ( $\lambda$ = 694,3 nm), e em 1961 Franken *et al.* [2] observaram o fenômeno de geração de segundo harmônico (GSH) em um cristal de quartzo. Com esses dois experimentos a óptica teve um avanço fantástico que se refletiu nos mais diversos campos da ciência e tecnologia. No trabalho de Franken a eficiência de geração, que é a quantidade de luz incidente convertida em radiação com o dobro da frequência original, era muito baixa, mas foi a partir deste trabalho que se iniciou uma nova área de pesquisa na óptica, a óptica não linear (ONL).

Como a nova fonte de luz é bastante intensa, pode-se estudar fenômenos que somente se manifestam quando a amplitude da força do campo aplicado, no caso aquela criada pelo campo eletromagnético, é da ordem da força elétrica atômica. E a partir desses estudos se desenvolveu um número muito grande de aplicações tecnológicas baseadas nos fenômenos da ONL, como dobradores de frequência, amplificadores e osciladores paramétricos, células Pockels, etc. Uma vez que se observou o potencial de aplicações destes fenômenos, surgiu a necessidade de materiais em que eles fossem maximizados. Os cristais ferroelétricos $NH_4H_2PO_4$ (ADP), seu isomorfo $KH_2PO_4$ (KDP), e seus correspondentes deuterados, foram os primeiros cristais aplicados para a conversão de frequência em dispositivos eletroópticos e elastoópticos [3].

Alguns problemas de ONL necessitavam de cristais com propriedades específicas, tais como, melhor transparência em certas regiões do espectro, não linearidade alta, baixa higroscopicidade, etc. Essa necessidade resultou em uma intensa pesquisa em busca de novos materiais e assim surgiram cristais com qualidades bem superiores às 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 são materiais inorgânicos que possuem propriedades não lineares elevadas, porem, para determinadas aplicações eles apresentam alguns problemas, como seu elevado índice de refração, que ocasiona altas perdas elevadas no acoplamento com outros dispositivos, por exemplo, com fibras ópticas, além de terem alto custo, etc.

Com o crescente uso da ONL, principalmente no trato de informações, surgiu a necessidade de materiais com propriedades ainda melhores. É nesse contexto que os cristais orgânicos se inserem como candidatos fortes a substituir os materiais tradicionalmente usados em sistemas ópticos [4].

Neste trabalho tratamos de uma classe promissora de cristais orgânicos, os cristais de aminoácidos. Já foram reportados na literatura as propriedades de alguns destes cristais [5,6]. Aqui trataremos das propriedades de dois cristais de aminoácidos, L-treonina e L-lisina monohidroclorada dihidratada, dando continuidade a um projeto mais amplo que teve início com o estudo de cristais de L-alanina [6,7,8].

## 1.1 – Características Químicas dos Aminoácidos

As biomoléculas primordiais formadoras das proteínas são 20 aminoácidos. Com exceção da prolina eles são formados por um grupo amino primário, um carboxílico e um grupo R. A *tabela 1.1* lista todos os 20 aminoácidos protéicos. Para cada aminoácido existem dois isômeros especulares, um levógiro (L) e outro destrógiro (D), sendo que somente a forma L existe nos organismos superiores [9].

| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
|---|---|---|---|
| ***Aminoácidos com grupo R apolar*** | | | |
| Alanina (Ala) | 2.35 | 9.87 | |
| Glicina (Gly) | 2.35 | 9.87 | |
| Valina (Val) | 2.29 | 9.74 | |
| Leucina (Leu) | 2.33 | 9.74 | |
| Isoleucina (Ile) | 2.32 | 9.76 | |
| Metionina (Met) | 2.13 | 9.28 | |
| Prolina (Pro) | 1.95 | 10.64 | |
| Fenialanina (Phe) | 2.20 | 9.31 | |
| Triptofano (Trp) | 2.46 | 9.41 | |
| ***Aminoácidos com grupo R polar não carregado*** | | | |
| Serina (Ser) | 2.19 | 9.21 | |
| Treonina (Thr) | 2.09 | 9.10 | |
| Asparagina (Asn) | 2.14 | 8.72 | |
| Glutamina (Gln) | 2.17 | 9.13 | |
| Tirosina (Tyr) | 2.20 | 9.21 | 10.46 |
| Cisteína (Cys) | 1.92 | 10.70 | 8.37 |
| ***Aminoácidos com grupo R polar carregado*** | | | |
| Lisina (Lys) | 2.16 | 9.06 | 10.54 |
| Arginina (Arg) | 1.82 | 8.99 | 12.48 |
| Histidina (His) | 1.80 | 9.33 | 6.04 |
| Ácido Aspártico (Asp) | 1.99 | 9.90 | 3.90 |
| Ácido Glutâmico (Glu) | 2.10 | 9.47 | 4.07 |

*Tabela 1.1 – Os 20 aminoácidos protéicos, com as respectivas abreviações e os pH de dissociação.*

Os aminoácidos são normalmente classificados a partir da polaridade do seu grupo R. De acordo com essa classificação tem-se três grandes grupos de aminoácidos: 1) com grupo R apolar; 2) com grupo R polar não carregado; 3) com grupo R polar carregado. A divisão desses 20 aminoácidos em três grupos é um pouco arbitrária, visto que suas propriedades físico-químicas variam consideravelmente entre dois aminoácidos do mesmo grupo [10].

Uma propriedade importante dos aminoácidos, pois influencia na sua solubilidade, é a propriedade ácido-base. Aminoácidos têm dois ou três grupos dissociáveis, um não carregado na forma ácida –COOH e um catiônico, $-NH_3^+$. Por possuírem esses grupos eles se comportam como ácidos ou bases dependendo do pH da solução. O pH para o qual não se tem carga líquida na molécula é conhecido como ponto isoeletrônico, pI. Neste ponto o aminoácido está no estado *zwitterionic*, ou seja, está na forma de ions dipolares, $^+H_3N...COO^-$. O ponto pI é dado por [9],

$$pI = \frac{1}{2}\left(pK_i + pK_j\right) \tag{1.1}$$

em que $pK_i$ e $pK_j$ são os pontos onde a concentração da forma dissociáveis e da zwitterionic são iguais. Para a glicina temos,

$$\begin{aligned} pK_1 &= 2{,}35 \\ pK_2 &= 9{,}78 \\ pI &= 6{,}07 \end{aligned} \tag{1.2}$$

Acompanhando a curva de titulação da glicina mostrada na *figura 1.1*, temos que: no pH = 2,35 a concentração da forma catiônico, $^+H_3NCH_2COOH$, e da forma *zwitterionic*, $^+H_3NCH_2COO^-$, são iguais. Algo similar acontece quando o pH = 9,78, a

concentração da forma *zwitterionic* e da forma aniônica $H_2NCH_2COO^-$ também são iguais. E quando o pH = pI todo o aminoácido está na forma *zwitterionic*. É importante salientar que aminoácido nunca assume a forma neutra em solução aquosa; no estado zwitterionic a molécula não tem carga líquida, mas os radicais $COO^-$ e $NH_3^+$ continuam carregados. É nesta forma que os aminoácidos cristalizam, portanto o ideal é manter a solução neste ponto ou bem próximo dele para favorecer a cristalização.

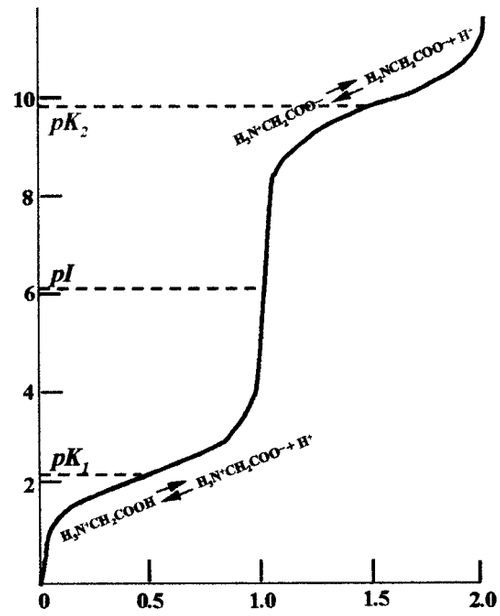



*Figura 1.1 – Curva de titulação da glicina.*

## 1.2 – L-Treonina (Threo-α-amino-β-hydroxy-η-butyric Acid)

A L-treonina é um aminoácido protéico essencial ao corpo humano, com formula química, $C_4H_9NO_3$, do grupo polar não carregado com dois carbonos não simétricos. A estrutura da L-treonina foi determinada por Shoemaker *et al.* [11] em 1950 e confirmada posteriormente por Clark *et al.* [12], usando difração de raios-X. Os

cristais são do grupo espacial $P2_12_12_1$, com quatro moléculas por célula unitária e parâmetros de rede: $a = 13{,}611\,\mathring{A}$; $b = 7{,}738\,\mathring{A}$; $c = 5{,}142\,\mathring{A}$. Na *figura 1.2* temos a representação espacial de uma molécula de L-treonina com os comprimentos das ligações. A treonina, assim como a isoleucina, tem dois carbonos assimétricos, o que resulta em quatro, e não dois, estereoisômeros. Além do L e D temos ainda o L-allo e D-allo.

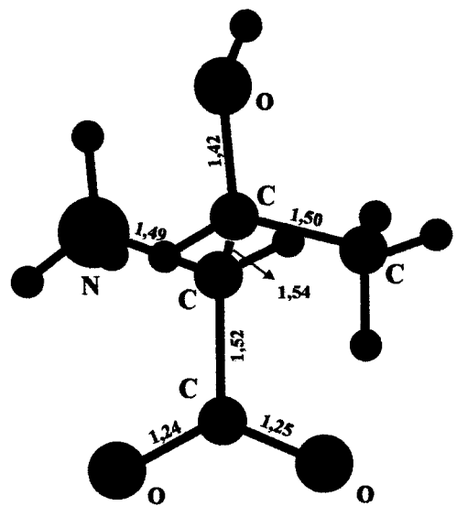



*Figura 1.2 – Molécula de L-treonina.*

## 1.3 – L-Lisina Monohidroclorada dihidratada (L-Lisina•HCl)

A L-lisina•HCl tem formula química, $NH_2(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$, pertencente ao grupo polar carregado. A sua estrutura foi determinada por difração de raio-X por Wright e Marsh em 1962 [13], que estabeleceram os seu parâmetros de rede como

sendo: $a = 7{,}492\,\mathring{A}$; $b = 13{,}320\,\mathring{A}$ e $c = 5{,}879\,\mathring{A}$, com o ângulo entre a e c igual a $\beta = 97°47{,}4'$. Logo, a lisina é um cristal monoclínico do grupo espacial $P2_1$. A *figura 1.3* mostra uma representação da molécula da L-lisina•HCl, com os respectivos comprimentos das ligações.

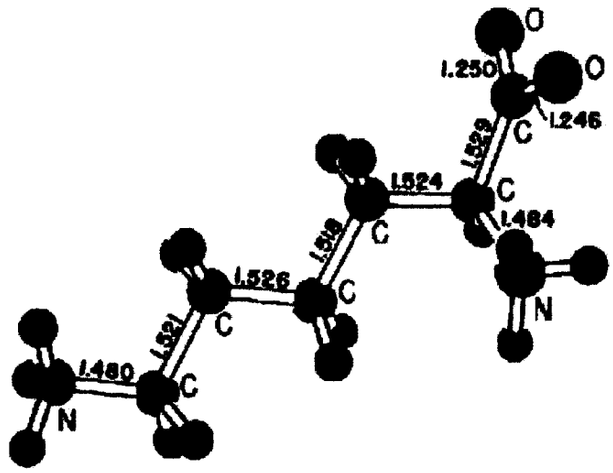



*Figura 1.3 – Molécula de L-lisina•HCl.*

## 1.4 – Referências


[1] – T. H. Maiman, Nature 187, 493-494 (1960).

[2] – P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Phys. Ver. Lett. 7, 118-119 (1961).

[3] – V. G. Dmitnev G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals", Springer series on optical sciences, v. 64, 1997.

[4] – G. T. Boyd, J. Opt. Soc. Am. B, v. 6, n. 4, 685-692 (1989).

[5] – D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacono, G. Kennedy, IEEE J. Quantum Eletronics, v. 25, n. 2, 179-193 (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, 147-152 (1996).

[7] – J. J. Rodrigues Jr., F. D. Nunes, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, J. F. Carvalho, A. C. Hernandes, V. S. Bagnato, S. C. Zilio, Pesq. Desenv. Tecnol., 19, 40-41 (1995)

[8] – A. T. Varela, "Crescimento, Processamento e Caracterização de Monocristais de L-Alanina", Fortaleza, 1995.Dissertação de mestrado – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará.

[9] – G. G. Villela, M. Bacila, H. Tastaldi, "Bioquímica", terceira edição, Edusp 1976.

[10] – D. Voet, J. G. Voet, "Biochemistry", segunda edição, John Wiley & Sons 1995.

[11] – D. P. Shoemarker, J. Donohue, V. Schomaker, B. Corey, J. Am. Chem. Soc., 72, 2328-2349 (1950).

[12] – R. L. Clark, John. K. R. C. Jr.Analytical Chemistry, 24, 1378-1379 (1952)

[13] – D. A. Wright, R. E. Marsh, Acta Cryst., 15, 54-64 (1962).

# 2 – Crescimento de Cristais por Solução

*O crescimento de um cristal pode ser estudado em duas etapas, a nucleação e o crescimento do cristal propriamente dito. Quando o núcleo se forma ele deve chegar a um tamanho mínimo, conhecido como tamanho critico, em que a maior probabilidade é que ele continue crescendo formando um cristal macroscópico. Neste capítulo tratamos dos aspectos teóricos da nucleação e do crescimento de cristais em solução e discutimos as técnicas que foram empregadas no crescimento dos cristais de aminoácidos.*

## 2.1 – Introdução

A definição moderna para um cristal ideal diz que ele é formado por uma repetição infinita de uma estrutura básica [1]. Um cristal é um sólido com alto grau de ordem na sua estrutura interna, que se reflete na sua forma macroscópica com faces planas e ângulos bem definidos entre elas. Assim sendo, um cristal pode ser visto como a soma de uma rede espacial, que pode ser uni, bi ou tridimensional, e uma base ou motivo que ocupa cada ponto desta rede [2], conforme ilustra a *figura 2.1*.

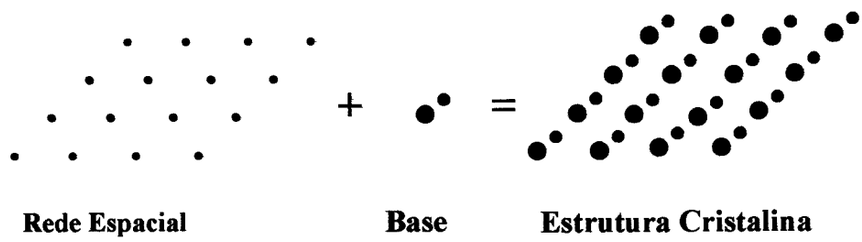



*Figura 2.1 – Rede Espacial mais base resulta na estrutura cristalina.*

Um cristal real é formado como o resultado de duas tendências: 1) a tendência de se obter uma distribuição ordenada das partículas de maneira a se ter uma máxima compensação das ligações químicas; 2) a tendência de dissolução dos cristais que estão se formando pela ação do movimento térmico das partículas dissolvidas na solução ao seu redor [3]. O quanto uma tendência vai sobrepujar à outra dependerá das condições sobre as quais o cristal está crescendo, tais como composição química, temperatura, concentração, etc. O hábito (forma) de um cristal, como o seu grau de perfeição, também depende das condições do meio onde está se dando o crescimento. Neste

trabalho nós não consideramos os meios gasosos e sólidos, mas somente o crescimento por solução.

## 2.2 – Cristalização

A cristalização ocorre em dois passos, a nucleação e o posterior desenvolvimento do cristal. Nessa seção estudaremos essas etapas separadamente. A nucleação pode ser entendida como o surgimento de uma fase estável em uma fase instável (fase mãe); no nosso caso a fase instável será uma solução e a estável um sólido cristalino. Existem dois tipos de nucleação: a que se dá em uma solução livre de superfícies, chamada nucleação homogênea, e a outra quando existe uma superfície (substrato), denominada nucleação heterogênea [4].

Quando não se tem superfícies presentes na solução, o aparecimento de um núcleo se deve a flutuações dos parâmetros termodinâmicos, levando à adesão dos componentes do cristal (moléculas, átomos ou íons), que podem eventualmente chegar a um número suficiente para formar um núcleo estável, ou seja, passar de um volume critico, e a partir dele formar um cristal. O que determina se isso vai acontecer será a variação de energia livre do sistema solução-núcleo. A variação de energia livre associada ao aparecimento de uma nova fase é,

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V \tag{2.1}$$

em que $\Delta G_S$ é a variação de energia livre de superfície, sempre positiva, e $\Delta G_V$ é a variação de energia livre devido ao volume da nova fase, sempre negativa.

Considerando um núcleo esférico, o quanto a energia livre de superfície vai variar dependerá somente do raio do núcleo e da tensão superficial, $\gamma$ [5],

$$\Delta G_s(r) = 4\pi\gamma r^2 \tag{2.2}$$

e a variação de energia livre de volume vai depender da diferença entre os potenciais químicos entre as fases sólida e líquida,

$$\Delta G_V = \Delta\mu\Delta n \tag{2.3}$$

em que $\Delta n$ é o número de moles do núcleo, que é dado em função de r e do volume molar, $v_m$,

$$\Delta n = \frac{4\pi r^3}{3v_m} \tag{2.4}$$

Substituindo (2.4), (2.3) e (2.2) em (2.1), temos,

$$\Delta G(r) = 4\pi\gamma r^2 - \frac{4\pi\Delta\mu}{3v_m} r^3 \tag{2.5}$$

A *figura2.2* mostra um gráfico de $\Delta G(r)$, $\Delta G_s$ e $\Delta G_V$. Neste gráfico vemos que a variação de energia livre tem um máximo em $r_c$ (raio crítico), que corresponde ao volume crítico, a partir do qual o núcleo se tornará estável e deverá crescer. Abaixo deste ponto, o mais provável é que aconteça dissolução do núcleo. É fácil calcular este ponto, bastando para isso derivar a função (2.5) e iguala-la a zero. Fazendo isto e levando em conta que $\Delta\mu$, para nucleação de sólidos em solução líquida [4], é dado por,

$$\Delta\mu = RT\ln\left(\frac{C}{C_e}\right) \tag{2.6}$$

onde C e $C_e$ são a concentração da solução e a concentração de equilíbrio, respectivamente, temos que:

$$r_c = \frac{2\gamma v_m}{RT\sigma} \tag{2.7}$$

em que $\sigma$ é a supersaturação relativa, dada por:

$$\sigma = \frac{C - C_e}{C_e} \tag{2.8}$$

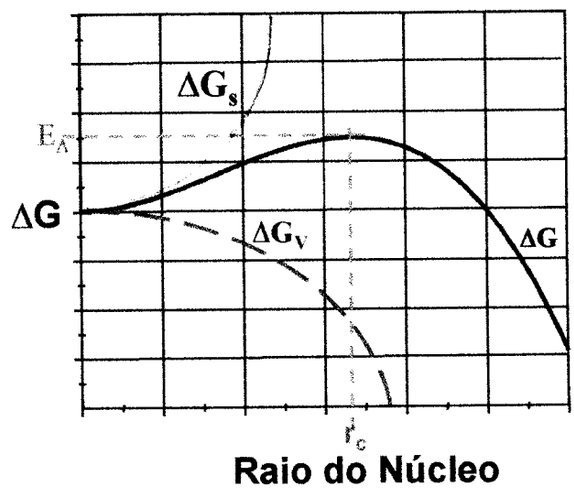



*Figura 2.2 – Variação da energia livre total em função do tamanho do núcleo.*

Usando o valor de r da eq. (2.7) na eq. (2.5) teremos o valor máximo de $\Delta G$, que corresponde à energia de ativação do processo de crescimento do núcleo:

$$\Delta G(r_c) = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3R^2T^2\sigma^2} \tag{2.9}$$

Vemos que $\Delta G(r_c)$, a energia de ativação, é inversamente proporcional à supersaturação. Assim, quanto maior for a supersaturação menor será a energia de ativação do sistema, o que favorece o aparecimento de núcleos.

Quando temos superfícies presentes na solução, que acontece na maioria dos casos, a energia de ativação da nucleação heterogênea será menor que na nucleação homogênea. Se considerarmos a superfície como sendo plana e o núcleo como um segmento de uma esfera, formando um ângulo de contato $\theta$ com a superfície, temos que [4]:

$$\Delta G_{het} = \gamma_{NL} 2\pi r^2 (1-\cos\theta) + (\gamma_{SN} - \gamma_{SL})\pi r^2 \operatorname{sen}^2\theta - \left(\frac{\Delta\mu\pi r^3}{3v_m}\right)(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta) \tag{2.10}$$

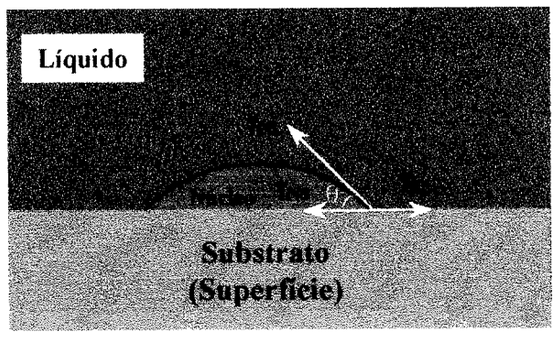



*Figura 2.3 – Esquema da formação de um núcleo sobre uma superfície, nucleação heterogênea*

Os subíndices N, L e S referem-se a núcleo, liquido e substrato, respectivamente. Daqui podemos encontrar o ponto de máximo e obter o raio crítico como:

$$r_c = \frac{2\gamma v_m}{RT\sigma} \tag{2.11}$$

que é o mesmo para a nucleação homogênea. Substituindo em $\Delta G_{het}$ obteremos a energia de ativação para a nucleação heterogênea,

$$\Delta G_{het}(r_c) = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3R^2T^2\sigma^2} \cdot \frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{4} \tag{2.12}$$

Podemos definir:

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot f(\theta) \tag{2.13}$$

onde a função $f(\theta)$ é conhecida como função de molhamento. A relação entre $\Delta G_{het}$ e $\Delta G_{hom}$ vai depender da afinidade entre a superfície e o núcleo.

| Afinidade | Ângulo θ | f(θ) | Relação $\Delta G_{het} \rightarrow \Delta G_{hom}$ |
|---|---|---|---|
| Nenhuma | 180° | 1 | $\Delta G_{het} = \Delta G_{hom}$ |
| Parcial | $0° < \theta < 180°$ | $0 < f(\theta) < 1$ | $\Delta G_{het} < \Delta G_{hom}$ |
| Total | 0° | 0 | $\Delta G_{het} = 0$ |

*Tabela 2.1 – Relação entre $\Delta G_{het}$ e $\Delta G_{hom}$ dependente da afinidade da superfície e o núcleo.*

Portanto vemos que ao usarmos uma semente do próprio material que está presente na fase, ou em outras palavras, se a semente e o nutriente da solução têm afinidade total, não será preciso trabalho para acontecer a nucleação. Uma vez formado um núcleo estável, e tendo condições favoráveis, o cristal continuará a crescer. Mas para que um cristal cresça é necessário que [6]:

1) os átomos ou moléculas sejam transportados até a interface cristal – líquido ;

2) os átomos e moléculas transportados devem ter probabilidade não nula de aderirem à interface;



IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

3) por algum processo o calor latente e o excesso de componentes segregados devem ser levados para longe da interface.

Assim, o processo de crescimento por solução é dividido em duas partes: transporte de material e a adesão dele na superfície do cristal. No caso que estamos tratando, a solução é binária, composta de um soluto (nutriente) e um solvente, que pode ser água. Devido as características desta solução, o mais provável é que o transporte de massa se dê por difusão. Na realidade não temos só o transporte de massa, mas também de calor entre o cristal e a solução [4]. A *figura 2.4* é uma representação deste processo.

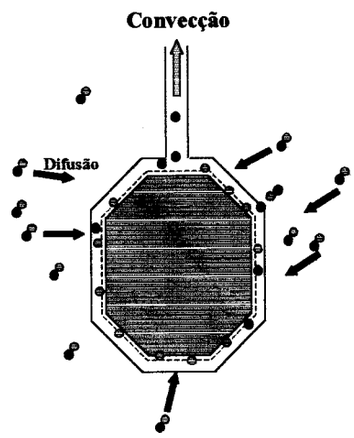



*Figura 2.4 – Crescimento de um cristal por difusão. O transporte de material se dá por difusão, com a adesão dos nutrientes na superfície do cristal, e pelo transporte do material segregado e calor por convecção.*

A difusão do nutriente da solução para o cristal se dá por um filme estagnante presente na superfície do cristal. Este modelo foi proposto por Nernste e Brunner em 1904 [4]. Nele, a concentração varia desde a concentração de equilíbrio da solução ($C_\infty$) até uma concentração na interface do cristal ($C_i$), como mostrado na *figura 2.5*.

Percebemos que $C_\infty$ deve se maior que $C_i$ pois se fosse diferente o cristal não estaria crescendo. Neste modelo a variação da concentração é linear e a espessura do filme é $\delta^*$. É esta diferença de concentração que causa um fluxo de material da solução para o cristal por difusão. Logo, é o fluxo difusivo que irá governar a velocidade de crescimento do cristal.

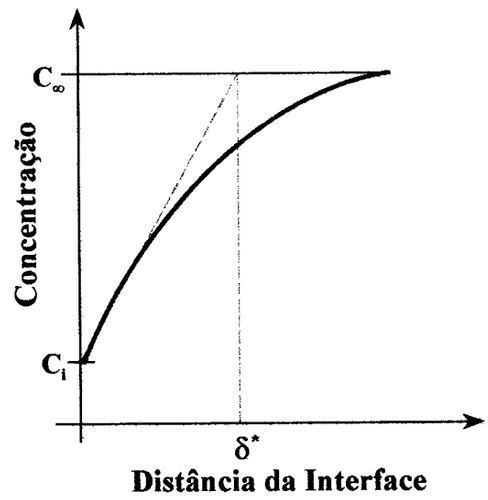



*Figura 2.5 – Concentração da solução variando com a distância à superfície do cristal. δ* é a espessura do filme estagnante.*

## 2.3 – Métodos de Crescimento por Solução

No crescimento por solução, a solubilidade do soluto no solvente é um fator importante para o processo. Em vista disso, vale a pena tecer alguns comentários do seu comportamento com a temperatura. Uma curva de solubilidade típica é mostrada na *figura 2.6*. Um grande número de substâncias tem o coeficiente de temperatura da

solubilidade positivo, ou seja, a sua solubilidade aumenta quando a temperatura também aumenta [3]. Este é o caso dos materiais que tratamos neste trabalho.

A curva de solubilidade divide o gráfico da *figura 2.6* em duas regiões: a não saturada e a super saturada. Em uma solução saturada em que a concentração é a da curva de saturação, a fase sólida e líquida podem ficar em equilíbrio por um tempo indeterminado. Na região não saturada só existe a fase líquida e uma fase sólida, que se fosse colocada em uma solução nesta condição seria dissolvida, pois existe uma carência de material nesta região.

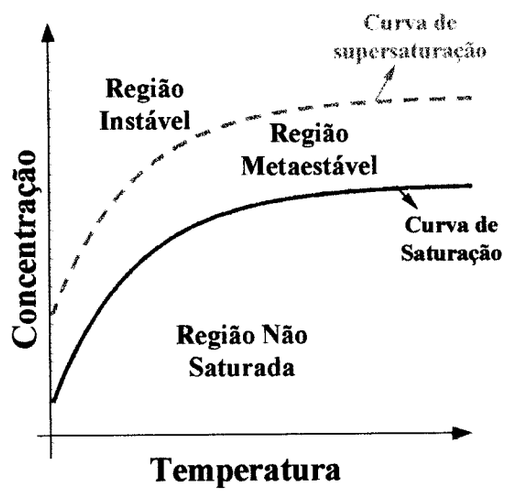



*Figura 2.6 – Curva de solubilidade típica de um material com o coeficiente de temperatura da solubilidade positivo.*

A região de super saturação, onde ocorre a cristalização, é dividida em duas subregiões, a instável e a metaestável. Nosso interesse está em manter a solução na região metaestável, por ser nesta região onde pode-se crescer monocristais de boa qualidade óptica. A linha pontilhada da *figura 2.6*, que limita a região metaestável, é chamada de curva de supersaturação. Miers define o limite entre as duas regiões como a

concentração máxima em que a cristalização em larga escala de uma solução se inicia [7].

Assim, para termos o crescimento de um monocristal bem sucedido, procuramos manter a solução na região metaestável. Para isso podemos alterar a concentração ou a temperatura da solução. Dependendo da técnica usada para manter a solução em uma concentração que favoreça o crescimento de bons cristais, temos três métodos para o crescimento de cristais por solução a baixa temperatura [5]:

1 – Método de circulação de solvente – neste método a concentração é mantida pela circulação continua do solvente por duas regiões, sendo que numa delas se tem uma amostra do material não dissolvida a uma temperatura maior. O material é dissolvido e levado para a região de crescimento onde a temperatura é menor. A *figura 2.7* mostra um esquema desse aparato.

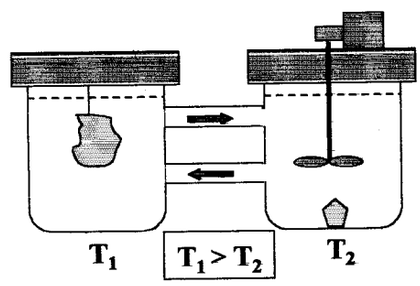



*Figura 2.7 – Aparato usado para crescimento pelo método de circulação do solvente.*

2 – Método de evaporação lenta do solvente – aqui a concentração é mantida pela retirada do solvente da solução por evaporação. Este método é mais simples de ser empregado e é muito usado para a obtenção de sementes por cristalização espontânea.

3 – Método de variação lenta da temperatura – outra maneira de manter a concentração é variando a temperatura, normalmente diminuindo. À medida que a solução esfria, a super saturação se dá a uma concentração menor. Pode-se então mantê-la sempre super saturada. Este método necessita de um controle mais eficiente da temperatura, o que dificulta um pouco o seu uso.

No presente trabalho só foram usados os dois últimos métodos, evaporação lenta do solvente e variação lenta da temperatura. Para controlar a evaporação do solvente foi utilizada a Técnica de Evaporação Controlada do Solvente (TECS), desenvolvida pelo Grupo de Crescimento de Cristais do FCM/IFSC [8], usada inicialmente no crescimento de cristais de KDP, mostrou-se eficiente para o crescimento de monocristais de aminoácidos, L-alanina [9] e LAP [10].

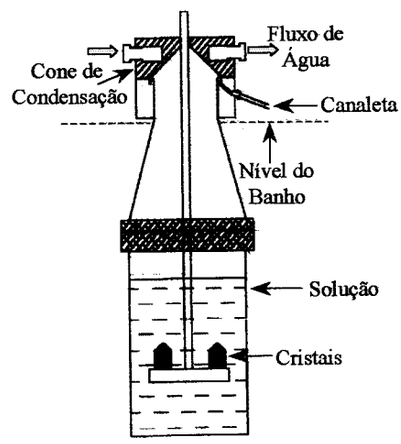



*Figura 2.8 – Câmara de crescimento da TECS. O solvente evapora, é condensado no cone na parte superior e coletado por uma canaleta na base do cone.*

A TECS é baseada na câmara de crescimento mostrada na *figura 2.8*, que permite a manutenção de uma diferença de pressão de vapor entre a superfície da

solução e a parte superior da mesma, através de um gradiente de temperatura. Para manter a temperatura interna, a câmara fica mergulhada em um banho térmico de água à temperatura $T_1$. No topo existe uma peça metálica cônica que é mantida à temperatura $T_2$, menor que $T_1$, por fluxo de água . Quando o solvente evapora vai para a região de menor pressão onde encontra a parede cônica, podendo se condensar e deslizar até uma canaleta na base do cone, sendo recolhido numa bureta graduada para se acompanhar o volume de solvente retirado com o tempo. A diferença entre $T_1$ e $T_2$ é que dita a taxa de evaporação do solvente. Portanto, ajustando-se a temperatura do cone, controla-se a velocidade de crescimento.

No crescimento por abaixamento da temperatura, a câmara de crescimento é relativamente simples, quando comparada à TECS. É composta de um recipiente de vidro, de aproximadamente 1 litro, com uma tampa em PVC ou naylon, que permite a passagem do porta amostra, como indicado na *figura 2.9*. A maior dificuldade neste método é o controle da temperatura da solução, que no início do processo deve decrescer a uma taxa da ordem de 0,1°C / dia. Para o controle da temperatura do banho optamos pelo controlador programável da Eurotherm, modelo 2416. Este controlador permite estabelecer rampas de até 0,01°C / h, resultando numa taxa de resfriamento de 0,2°C / dia. Para evitar ao máximo a evaporação de solvente, coloca-se uma camada de líquido imiscível na solução, tal como um óleo, de densidade menor que a mesma, evitando-se o contato da solução com a atmosfera do interior da câmara. Por este método foram obtidos cristais de LAP e seu análogo deuterado, d-LAP, de grande dimensões e boa qualidade óptica [11].

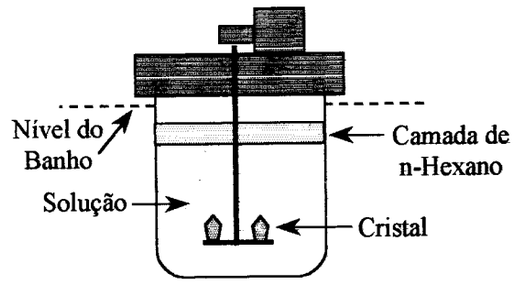



*Figura 2.9 – Câmara de crescimento por decréscimo da temperatura. Para isolar a solução foi usada uma camada de n-hexano.*

## 2.4 – Referências

[1] – C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics". 6ª edição. John Wiley & Sons. New York (1986).

[2] – D. R. Lovett. "Tensor Properties of Crystals". IOP Publishing Ltd. Bristol (1990)

[3] – T. G. Petrov, E.B. Treivus, A. P. Kasatkin. "Growing Crystals From Solution", Consultants Bureau. New York (1969).

[4] – A. C. Hernandes. "Estudo in Situ do Perfil de Concentração do Soluto Durante o Processo de Crescimento e Dissolução de Monocristais de $\alpha$-$HgI_2$". São Carlos, 1993. Tese de Doutorado – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[5] – L. B. O. A. de Moraes. "Crescimento de Cristais Orgânicos e a Avaliação de Suas Qualidades Para Aplicação em Óptica Não Linear". São Carlos, 1998. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[6] – O. N. Mesquita. "Solidificação: Uma Visão Física do Problema". Apostila. IV Escola de Inverno – Departamento de Física – Universidade Federal de Minas Gerais.

[7] – E. V. Khamskii. "Crystallization From Solution". Consultants Bureau. New York (1969).

[8] – J. F. Carvalho, A. C. Hernandes, J. P. Andreeta. "Um Novo Sistema para Crescimento de Cristais por Solução com Controle da Taxa de Evaporação". Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Caxambu, 1993. Livro de resumos.

[9] – J. J. Rodrigues Jr., F. D. Nunes, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, J. F. Carvalho, A. C. Hernandes, V. S. Bagnato, S. C. Zilio. Pesq. Desenv. Tecnol.. n. 19, 40-41 (1995).

[10] – J. F. Carvalho, A. C. Hernandes, F. D. Nunes, L. B. O. A. de Moraes, L. Misoguti, S. C. Zilio. J. of Crystal Growth, 173. 487-491 (1997).

[11] – D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacono, G. Kennedy. IEEE J. Quantum Eletronics. V. 25, n. 2, 179-193 (1989).

# 3 – Crescimento de Cristais de L - Treonina e de L-Lisina Monohidroclorada Dihidratada

*Neste capítulo mostramos os resultados experimentais do crescimento de cristais de L-treonina e L-lisina•HCl. Os cristais foram crescidos em solução aquosa, à baixa temperatura, por dois métodos: evaporação lenta do solvente, onde não temos controle sobre a quantidade de solvente evaporada, e abaixamento lento da temperatura. Nos dois casos mostrou-se a possibilidade de obter cristais de boas dimensões, sendo que os cristais crescidos por abaixamento da temperatura têm qualidade óptica superior.*

## 3.1 – Crescimento de Cristais de L-Treonina

### 3.1.1 – Preparação das Sementes

O primeiro passo para o crescimento de cristais de boa qualidade e volume é partir de boas sementes. As sementes foram crescidas em solução por nucleação espontânea, à temperatura ambiente, 20° C. Como os aminoácidos são ótimos nutrientes para microorganismos, o primeiro problema que tivemos foi o aparecimento de colônias de fungos, após um período de 2 a 3 semanas, que alteravam as características da solução e prejudicavam a qualidade dos cristais. A primeira medida que tomamos para inibir o crescimento dos microorganismos foi fazer o crescimento a baixa temperatura, 5° C, em uma geladeira. Com isso conseguimos retardar, mas não evitar, o desenvolvimento das colônias.

Alguns métodos para evitar o aparecimento de microorganismo já foram sugeridos na literatura, como o controle do pH e a adição de materiais que agem como fungicidas: $H_2O_2$, $CHCl_3$, Hg [1,2]. O problema com uso desses materiais é que eles perdem eficiência com o passar do tempo. Para resolver essa dificuldade, Carvalho *et al.* [3] usou azida sódica, $NaN_3$, a 3M para o crescimento de LAP (L-Arginina Fosfatada). Com isso as soluções foram mantidas livres de fungos por um período superior a 6 meses. Com o uso de azida, as soluções de treonina se mantiveram livres de fungos por mais de 12 meses, mostrando-se eficiente.

Uma peculiaridade dos cristais de treonina é ter a velocidade de crescimento na direção z, (001), bem maior que nas outras direções. Isso resulta em sementes longas e

finas. Esta é uma característica desfavorável deste material, pois para uma determinada aplicação, muitas vezes o cristal tem que ser cortado numa direção que diminui muito seu volume útil, sendo necessário a obtenção de sementes com uma área transversal grande.

Para aumentar a área transversal das sementes, que inicialmente é da ordem de $2mm^2$, foram feitos crescimento repetidos, onde uma semente era posta para crescer, pendurada por um fio. Após cada crescimento, o cristal obtido tinha um pequeno ganho na área transversal. As pontas eram então cortadas e serviam como novas sementes no ciclo seguinte. Fazendo esses crescimentos repetidos, foram conseguidas sementes com aproximadamente 1 $cm^2$ de área transversal. Um problema com esse processo é que cada ciclo demora cerca de 3 semanas, sendo necessário vários ciclos para se chegar as dimensões apropriadas para o uso em dispositivos ópticos. Para apressar esse processo de "engorda" dos cristais, foi feito o crescimento limitado entre duas placas de vidro, distanciadas uma da outra de 2 a 3 cm, como indica a *figura 3.1*.

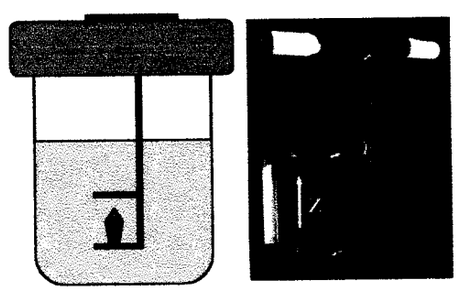


*Figura 3.1 – Para acelerar a "engorda" dos cristais, eles tiveram o crescimento limitado na direção de maior velocidade de crescimento.*

O intuito é fazer com que o cristal cresça com a direção z perpendicular as placas. Assim, quando ele encontrar a placa superior tem o seu crescimento

interrompido nessa direção, podendo continuar a se desenvolver somente nas outras. Foi observado um ganho rápido nas dimensões transversais, comparado com o método anterior, porem os cristais apresentavam um número grande de defeitos. Para livrar os cristais desses defeitos era cortada uma semente da região com melhor qualidade e posta para crescer livremente, sem obstáculo. Com dois ou três ciclos de crescimento livre, os defeitos na maioria das amostras foram segregados. Esse método funcionou para cristais com uma área transversal pouco maior que 1 $cm^2$; acima disso, o número de defeitos era muito grande e não eram segregados. Desta maneira, foram conseguidas sementes transparentes com área transversal de aproximadamente 1 $cm^2$.

### 3.1.2 – Preparação dos Cristais

Uma vez obtidas as sementes de tamanhos adequados, iniciou-se o processo de preparação dos cristais. Inicialmente, usamos o mesmo método da preparação das sementes, a evaporação lenta do solvente; posteriormente, buscando melhores cristais em espaço de tempo menor, partimos para o crescimento por abaixamento lento da temperatura. Em ambos, as soluções foram preparadas com a dissolução de L-treonina (Synth, PA), $C_4H_9NO_3$, em solução de azida sódica (Synth, PA) 0,03M, sendo filtradas em seguida com papel de filtro. Os resultados obtidos serão discutidos a seguir.

#### i) Evaporação Lenta do Solvente

Usando o método de evaporação lenta do solvente, o crescimento foi tentado em três temperaturas diferentes: 5 °C (geladeira), 20 °C (ambiente) e 35 °C (banho térmico).

Como câmara de crescimento foram usados beckers que eram fechados com filmes de PVC, onde eram feitos furos para possibilitar a evaporação do solvente. As concentrações usadas para as soluções estão relacionadas na *tabela 3.1*.

| Temperatura ( °C ) | Concentração ( g/100 ml de $H_2O$ ) |
|---|---|
| 5 | 9 |
| 20 | 10 |
| 35 | 12 |

*Tabela 3.1 – Concentrações usadas no crescimento de L-treonina por evaporação lenta do solvente.*

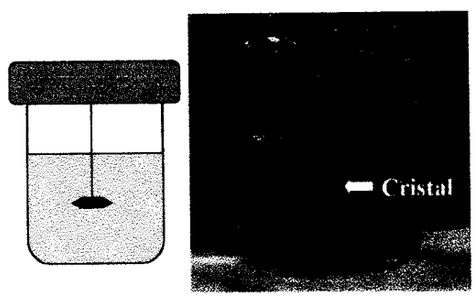



*Figura 3.2 – Cristal de L-treonina crescendo presos a um fio.*

As sementes inicialmente eram introduzidas na solução presas por um fio, a uma distância de 2 a 3 cm do fundo do becker, como mostra a *figura 3.2*. O uso de fios, de algodão ou poliamida (fio dental), para prender as sementes não se mostrou adequado, pois os seus fiapos serviam como núcleos, formando um número grande de pequenos cristais ao longo dele, ocasionando uma competição entre estes cristais e o cristal original, e assim diminuindo sua velocidade de crescimento. Para evitar a nucleação nos fios foi adotada uma base de vidro, onde a semente era colada com a direção z virada

para cima. Das diversas temperaturas usadas, a que apresentou melhores resultados foi a de 35 °C, em que o crescimento se dava em cerca de 4 semanas. Os cristais obtidos têm boa qualidade óptica e só apresentam defeitos, visíveis a olho nu, em torno da semente, como pode ser visto nos cristais da *figura 3.3*.

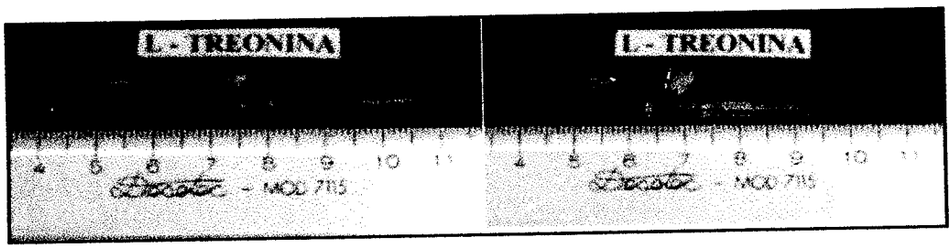



*Figura 3.3 – Cristais de L-Treonina crescidos pelo método de evaporação lenta do solvente.*

## ii) Abaixamento Lento da Temperatura

A desvantagem do método de evaporação lenta do solvente é a falta de controle na taxa de evaporação do solvente e consequentemente da velocidade de crescimento do cristal. Para ter um controle maior na cinética do crescimento, e com isso obter cristais melhores em um tempo menor, optamos pelo crescimento com diminuição lenta da temperatura. Como mencionado no capítulo 2, o ponto crítico neste método é o controle da temperatura, pois a taxa de resfriamento, que controla a velocidade de crescimento, é da ordem de 0,01 °C/h no início do programa e chegando a 0,03 °C/h no final.

Para fazer o controle do banho optamos por um controlador comercial da Eurotherm, modelo 2416, que permite programar taxas de resfriamento a partir de 0,01 °C/h, usando um sensor de temperatura de platina PT 100. O banho térmico usado tem

um volume de aproximadamente 100 litros e é aquecido por um conjunto de duas resistências ligadas a um módulo de potência operado pelo controlador de temperatura. O grande volume do banho ajuda a manter a taxa de resfriamento baixa, devido à alta inércia térmica da água. Na *figura 3.4* temos um esquema do sistema de crescimento.

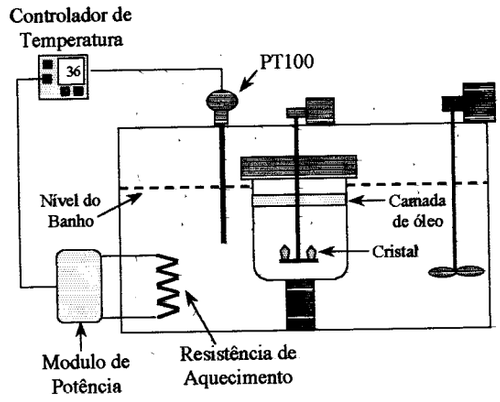



*Figura 3.4 – Sistema de crescimento por abaixamento lento da temperatura.*

Para evitar a evaporação do solvente durante o crescimento, o que aumentaria a supersaturação da solução, foi colocada uma camada de 2 cm de n-hexano flutuando sobre a solução. Posteriormente o n-hexano foi substituído por Nujol, um óleo mineral sem aditivos, de uso farmacêutico. O Nujol tem a vantagem de não ser volátil e serve ainda para proteger o cristal, pois quando este é retirado da solução, passa pela camada de óleo forma uma película sobre a superfície, evitando o contato direto com a umidade no interior da câmara de crescimento. Essa proteção é importante porque quando termina o processo de crescimento, o cristal é suspenso, mas não pode ser retirado da câmara imediatamente para não haver choque térmico, ficando cerca de 24 horas esfriando lentamente junto com o banho.

Foram feitos diversos experimentos onde se usou diferentes programas de resfriamento, buscando-se um que desse melhores resultados. Apresentamos a seguir dois experimentos que resultaram em cristais de bom tamanho e qualidade óptica.

## Experimento 1

A solução foi preparada com a dissolução de 60 g de L-treonina e 0,01 g de azida em 500 ml de água destilada, sendo filtrada em seguida, posta na câmara de crescimento com uma camada de n-hexano de 2 cm sobre a solução e levada ao banho térmico, que inicialmente está a uma temperatura mais alta daquela em que se fará o crescimento. Passadas 5 horas, o suficiente para dissolver qualquer cristal que tenha se formado durante a preparação, a temperatura é ajustada a 35,5° C. Neste experimento foi usada a mesma câmara de crescimento da TECS, com a saída do solvente lacrada para evitar sua evaporação, e um porta amostras com duas sementes. As sementes somente são mergulhadas na solução quando a temperatura se estabiliza em 35,5° C.

Nas primeiras 48 horas a temperatura foi mantida constante em 35,5° C, para que no período inicial, quando está se formando a "capa" sobre a semente, o crescimento se desse lentamente. Durante o restante do crescimento usou-se uma taxa de resfriamento de – 0,01° C/h. O experimento inteiro durou 364 horas. O gráfico da *figura 3.5* mostra a evolução da temperatura com o tempo.

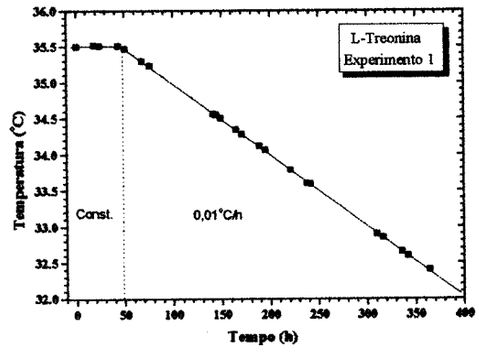



*Figura 3.5 – Evolução da temperatura em função do tempo no experimento 1.*

Foram obtidos dois cristais de boa qualidade óptica, medindo cerca de 2 cm de comprimento, com aproximadamente 0,5 $cm^2$ de área transversal. Na *figura 3.6* temos a foto desses cristais.

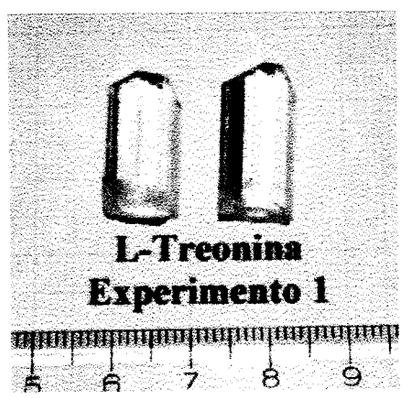



*Figura 3.6 – Cristais de L-treonina crescidos pelo método de abaixamento lento da temperatura.*

## Experimento 2

Neste experimento a preparação da solução seguiu o mesmo procedimento do experimento 1, com a dissolução de 48 g de L-treonina e 0,01 g de azida em 400 ml de água destilada. Após ser filtrada a solução foi levada ao banho térmico (36° C), com uma camada de 1 cm de Nujol. Passadas 12 horas, as sementes foram mergulhadas na solução. Foi seguido o programa de resfriamento mostrado no gráfico da *figura 3.7*.

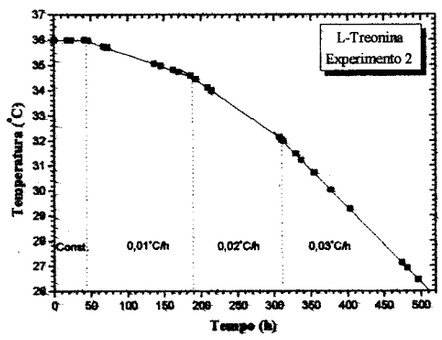



*Figura 3.7 – Evolução da temperatura em função do tempo no experimento 2.*

Neste experimento usamos três taxas de resfriamento, iniciando com a taxa de 0,01° C/h e chegando no final a 0,03° C/h. Ao final do processo foram obtidos dois cristais, livres de defeitos aparentes, mostrados na *figura 3.8*. A maior taxa de crescimento não induziu a formação de defeitos nos cristais crescidos, o que nos levou a adotar a taxa de 0,03° C/h nos crescimentos seguintes.

*Figura 3.8 – Cristais de L-treonina crescidos pelo método de abaixamento lento da temperatura.*

### 3.1.3 – Morfologia

Determinamos a morfologia dos cristais de L-treonina verificando os ângulos entre suas faces com o aparato mostrado na *figura 3.9*. O cristal é fixado em um goniômetro de precisão e um laser, que está alinhado perpendicularmente ao eixo de rotação do goniômetro, incide sobre ele. Variamos o ângulo de incidência do laser, até que atinjamos incidência normal a face. Marcando os ângulos em que cada face reflete o laser normalmente encontramos os ângulos entre elas.

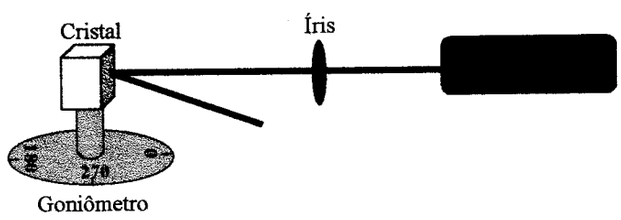



*Figura 3.9 – Aparato usado para medir ângulos entre as superfícies do cristal.*

A L-treonina cristaliza na forma de um prisma com as extremidades em forma de cunha, tendo como base um losângulo distorcido. O cristal é alongado no sentido da altura do prima, direção 001, com as faces $(210)$,$(\bar{2}10)$,$(2\bar{1}0)$ e $(\bar{2}\bar{1}0)$, formando a lateral do prisma. As cunhas nas extremidades são formadas pelas faces $(011)$,$(0\bar{1}1)$ e $(01\bar{1})$,$(0\bar{1}\bar{1})$. A morfologia dos cristais que obtivemos é a mesma apresentada por Clark *et al.* [4], com a exceção da face $(\bar{1}00)$, que na verdade é um plano de clivagem. Os parâmetros de rede são: $a = 13{,}611\,\mathring{A}$, $b = 7{,}738\,\mathring{A}$ e $c = 5{,}142\,\mathring{A}$. Na *figura 3.9* temos um desenho esquemático da morfologia do cristal de l-treonina.

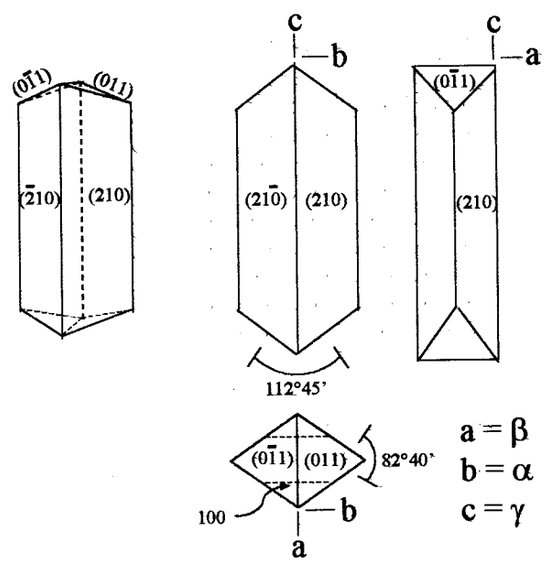



*Figura 3.10 – Morfologia de cristais de l-treonina.*

## 3.2 – Crescimento de Cristais de L-Lisina Monohidroclorada Dihidratada

### 3.2.1 – Preparação dos Cristais

Grandes cristais de L-lisina crescem facilmente em solução aquosa. Esse material tem uma alta solubilidade em água. Logo, com uma pequena quantidade de solvente evaporado, ou variação de temperatura, a saturação da solução é bastante afetada, exigindo assim um controle muito rigoroso da concentração e da temperatura, para se obter cristais livres de defeitos. Obtivemos sementes de boa qualidade óptica com facilidade por nucleação espontânea, em soluções preparadas com a dissolução de 60 g de L-lisina•HCl (Synth, PA) em 100 ml de solução de azida sódica (Synth, PA) 0,03M e posta para descansar a 20° C.

Como os cristais crescem em todas as direções com velocidades comparáveis, não se necessita de procedimentos especiais para aumentar a área transversal das sementes. O ideal é usar sementes pequenas, livres de defeitos que poderiam se propagar pelo cristal durante o crescimento.

Os primeiros cristais foram obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente, com procedimento igual ao descrito para o crescimento da treonina na seção 3.1.2. Devido a alta solubilidade da lisina, com esse método não conseguimos fazer com que a saturação das soluções não variassem muito. Assim os cristais obtidos têm um grande volume, mas com um número elevado de defeitos. Eventualmente obtivemos cristais de boa qualidade.

*Figura 3.11 – Cristal de L-lisina•HCl crescido por evaporação lenta do solvente.*

Devido ao pouco sucesso no crescimento desses cristais pelo método de evaporação lenta do solvente, passamos a usar os cristais cedidos pelo Grupo de Crescimento de Cristais do FCM/IFSC, onde eles foram assunto da dissertação de mestrado de L.B.O.A. de Moraes [5]. Os cristais obtidos por Moraes *et al.* foram crescidos pelo método de abaixamento lento da temperatura, usando um aparato experimental semelhante ao descrito para o crescimento da treonina. As soluções, com azida 0,03M, foram preparadas com uma supersaturação relativa de cerca de 14 % e postas para crescer a 38° C. O cristal da *figura 3.11* foi crescido nessas condições e alcançou o volume de aproximadamente 6 $cm^3$ em 6 dias [5].

*Figura 3.12 – Cristal de L-lisina•HCl, crescido por abaixamento da temperatura[5]*

### 3.2.2 – Morfologia

A morfologia dos cristais de lisina, também tratada na dissertação de mestrado de L.B.O.A. de Moraes, é apresentada na *figura 3.12*. Os cristais têm a forma de um prisma facetado o que dificulta um pouco a sua orientação óptica.

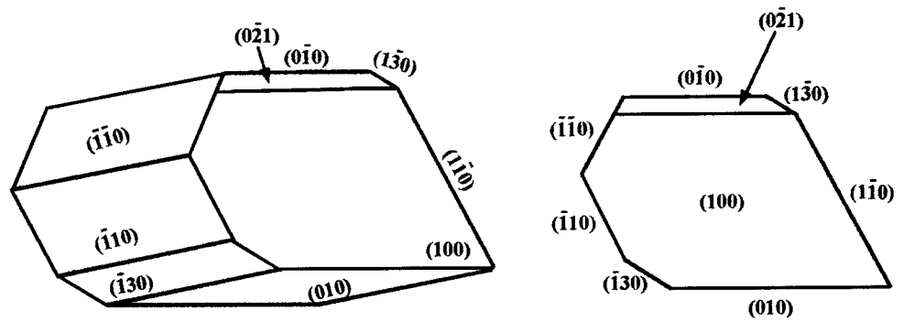



*Figura 3.12 – Morfologia do cristal de L-Lisina•HCl [5].*

## 3.3 – Referências


[1] – A. Yokototani, T. Sasaki, A. Fujioka, S. Nakai, C. Yamanaka. J. of Crystal Growth, Vol 99. 815-819 (1990).

[2] – V. Venkataramanan, G. Dhanaraj, H. L. Bhat. J. of Crystal Growth, Vol 140, 336-342 (1994).

[3] – J. F. Carvalho, A. C. Hernandes, F. D. Nunes, L. B. O. A. de Moraes, L. Misoguti, S. C. Zilio. J. of Crystal Growth, Vol 173. 487-491 (1997).

[4] – R. L. Clark, John K. R. C. Analytical Chemistry, Vol 24, N 8, 1378-1379 (1952).

[5] – L. B. O. A.de Moraes, "Crescimento de Cristais Orgânicos e a Avaliação de Suas Qualidades para Aplicações em Óptica Não Linear", São Carlos, 1998.Dissertação de mestrado – Instituto de Física de São Carlos,Universidade de São Paulo.

# 4 – Propagação de Onda Eletromagnética em um Meio Anisotrópico

*Neste capítulo desenvolveremos a teoria para uma onda eletromagnética plana que se propaga em um meio anisotrópico. Deduzimos a expressão do elipsóide de índices para cristais uniaxiais e biaxiais, a partir do qual definimos a superfície de velocidades, que será utilizada no capítulo 5 para encontrar as direções de casamento de fase entre duas ondas de frequências distintas.*

## 4.1 – Tensor Dielétrico

Em meios isotrópicos a polarização induzida, por um campo elétrico aplicado, é paralela ao mesmo e a relação entre eles é,

$$\mathbf{P} = \chi_e \varepsilon_0 \mathbf{E} \tag{4.1}$$

onde $\chi_e$ e $\varepsilon_0$ são a susceptibilidade elétrica e a permeabilidade do vácuo, respectivamente. Porem, quando tratamos com meios anisotrópicos, como é o caso de uma grande parte dos cristais, a direção e magnitude da polarização induzida vai depender da direção do campo aplicado. Neste caso, a susceptibilidade deixa de ser um escalar e se torna um tensor. A relação (4.1) fica da forma:

$$\mathbf{P} = \hat{\chi}_e \varepsilon_0 \mathbf{E}$$

Logo

$$\begin{aligned} P_x &= \varepsilon_0 \left(\chi_{11} E_x + \chi_{12} E_y + \chi_{13} E_z\right) \\ P_y &= \varepsilon_0 \left(\chi_{21} E_x + \chi_{22} E_y + \chi_{23} E_z\right) \\ P_z &= \varepsilon_0 \left(\chi_{31} E_x + \chi_{32} E_y + \chi_{33} E_z\right) \end{aligned} \tag{4.2}$$

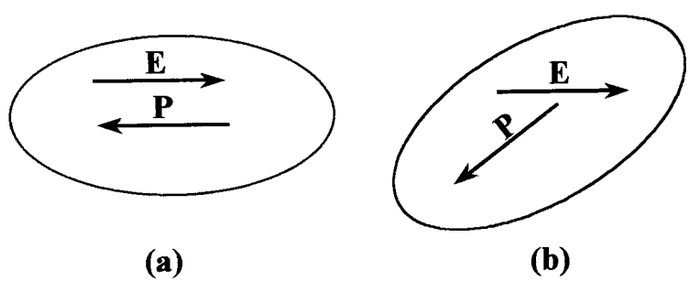



*Figura 4.1 – Polarização do meio devido a um campo aplicado, (a) material isotrópico, (b) material anisotrópico.*

Temos assim um tensor com nove termos, mas sempre podemos escolher um conjunto de eixos ortogonais, tais que os elementos fora da diagonal sejam nulos [1], da forma:

$$\begin{aligned} P_x &= \varepsilon_0 \chi_{11} E_x \\ P_y &= \varepsilon_0 \chi_{22} E_y \\ P_z &= \varepsilon_0 \chi_{33} E_z \end{aligned} \tag{4.3}$$

Estes eixos são conhecidos como os eixos dielétricos principais.

Da eq. (4.2) temos que o vetor deslocamento elétrico **D**, que se relaciona com **E** e **P** na forma:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \tag{4.4}$$

passa a ser definido como:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \hat{\varepsilon}\mathbf{E} \\ D_i &= \sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{ij} E_j \end{aligned} \tag{4.5}$$

onde $\hat{\varepsilon}$ é o tensor dielétrico definido por:

$$\hat{\varepsilon} = (1 + \hat{\chi}_e)\varepsilon_0 \tag{4.6}$$

Dessa forma temos:

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_{11} E_x + \varepsilon_{12} E_y + \varepsilon_{13} E_z \\ D_y &= \varepsilon_{21} E_x + \varepsilon_{22} E_y + \varepsilon_{23} E_z \\ D_z &= \varepsilon_{31} E_x + \varepsilon_{32} E_y + \varepsilon_{33} E_z \end{aligned} \tag{4.7}$$

Assim, em um meio anisotrópico, a relação entre **D** e **E** envolve nove escalares, $\varepsilon_{ij}$. Entretanto, para meios anisotrópicos homogêneos, não absorvedores e magneticamente isotrópicos, o tensor dielétrico é simétrico e esse número de termos independentes cai para seis, pois

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \tag{4.8}$$

## 4.2 – Elipsóide de Índice

O índice de refração, em um material anisotrópico, também varia com a direção de propagação e é representado por um tensor definido como:

$$n_{ij}^2 = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_0} \tag{4.9}$$

Tomando a expressão para a densidade de energia elétrica para um meio anisotrópico, homogêneo, não absorvedor e magneticamente isotrópico [2], obtemos:

$$U_e = \frac{1}{2}\mathbf{E} \bullet \mathbf{D} = \frac{1}{2}\sum_{ij} E_i \varepsilon_{ij} E_j = \frac{\varepsilon_0}{2}\sum_{ij} n_{ij} E_i E_j \tag{4.10}$$

Se usarmos os eixos dielétricos principais, tal que

$$n_{ij} = \sum_i n_i \delta_{ij} \tag{4.11}$$

temos:

$$\begin{aligned} U_e &= \frac{\varepsilon_0}{2}\left(n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2\right) \\ n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2 &= \frac{2U_e}{\varepsilon_0} \end{aligned} \tag{4.12}$$

E usando a eq. (4.5) na (4.12) chegamos a:

$$\frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} = 2\varepsilon_0 U_e \tag{4.13}$$

Considerando todas as direções possíveis de propagação, as pontas das setas dos vetores **D**, com origem no sistema de referência, estão contidas em uma região do

espaço. Considerando que $U_e$ é constante em todas as direções de propagação e associando um vetor posição **r** a cada ponto descrito por **D**, podemos re-escrever a eq. (4.13) como:

$$\frac{x}{n_x^2}+\frac{y}{n_y^2}+\frac{z}{n_z^2}=1 \tag{4.14}$$

que é a equação de um elipsóide, cujos eixos principais correspondem aos índices de refração $n_x$, $n_y$ e $n_z$. Este elipsóide é conhecido como elipsóide de índices ou indicatriz óptica.

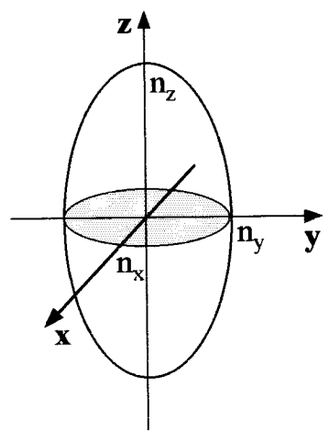



*Figura 4.2 – Elipsóide de índices ou indicatriz óptica. Os eixos principais do elipsóide correspondem aos índices de refração nas direções dielétricas principais.*

Para meios isotrópicos, os índices de refração nas três direções são iguais e o elipsóide de índices se reduz a uma esfera. No caso de cristais anisotrópicos, podem ocorrer duas situações: $n_x = n_y \neq n_z$ e $n_x \neq n_y \neq n_z$. No primeiro caso os cristais são classificados como uniaxiais e no segundo caso biaxiais. Os cristais uniaxiais e biaxiais ainda se subdividem em positivo e negativo. Um cristal é dito uniaxial positivo se o seu índice de refração $n_z$ (extraordinário, $n_e$) é maior que os outros dois, $n_x$ e $n_y$ (ordinários,

$n_o$), sendo negativo se for menor. Para os cristais biaxiais, convencionou-se que o menor dos três índices seria o $n_x$, o intermediário $n_y$ e o maior $n_z$. Assim, eles são ditos positivos se $n_y$ se aproxima mais de $n_x$ e negativo caso se aproxime mais de $n_z$ [3]. O eixo óptico é a direção onde todas as ondas, com o mesmo comprimento de onda, têm a mesma velocidade, independente da sua polarização, ou seja, a seção formada por um plano perpendicular ao eixo óptico, que passa pela origem do sistema de referência e o elipsóide de índices, é circular e tem raio igual a $n_y$. Os cristais uniaxiais têm um eixo óptico que conhecide com o eixo z, e a seção circular está no plano xy. Já os cristais biaxiais têm dois eixos ópticos, que formam um ângulo de 2V entre si e estão contidos no plano xz. Quando o cristal é biaxial positivo, a bissetriz de 2V coincide com o eixo z, sendo negativo coincide com o eixo x. Na *figura 4.3* temos uma representação dos elipsóides de índices de cristais biaxiais.

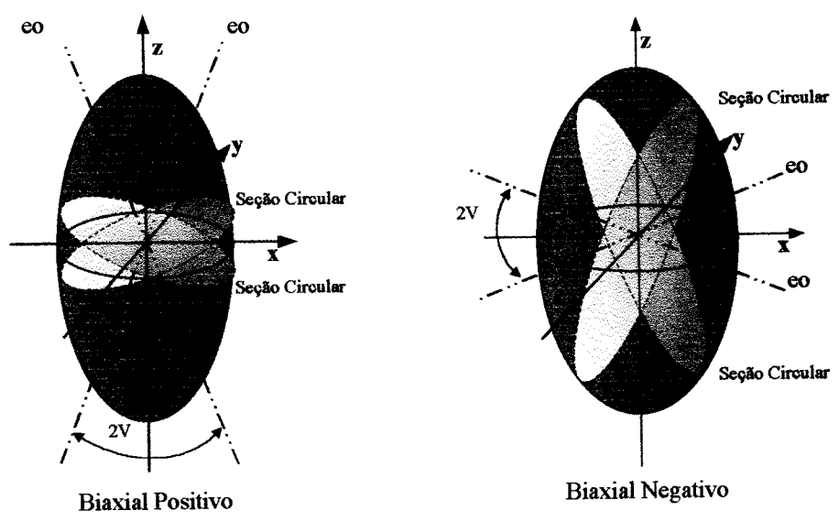



*Figura 4.3 – Elipsóides de índices para cristais biaxiais.*

## 4.3 – Propagação de uma Onda Plana em um Meio Anisotrópico

Vamos tratar agora o problema de uma onda plana propagando em um meio anisotrópico. Neste caso, por causa da anisotropia do meio, a velocidade da luz vai depender tanto da polarização da onda plana quanto da direção de propagação. Portanto, dada uma direção de propagação no meio, existe, em geral, duas soluções bem definidas de polarização e velocidade de 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,

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{-i(\mathbf{k}\bullet\mathbf{r}-\omega t)} \\ \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 e^{-i(\mathbf{k}\bullet\mathbf{r}-\omega t)} \end{aligned} \quad \text{onde} \quad \begin{aligned} \mathbf{E}_0 &= E_x \boldsymbol{i} + E_y \boldsymbol{j} + E_z \boldsymbol{k} \\ \mathbf{H}_0 &= H_x \boldsymbol{i} + H_y \boldsymbol{j} + H_z \boldsymbol{k} \end{aligned} \tag{4.15}$$

sendo

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} n\mathbf{s} = n k_0 \mathbf{s} \tag{4.16}$$

Das equações de Maxwell temos as relações:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= -\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \end{aligned} \tag{4.17}$$

Usando as expressões dos campos (4.15) em (4.17) obtemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \times \mathbf{E} &= \omega\mu \mathbf{H} \\ \mathbf{k} \times \mathbf{H} &= -\omega\varepsilon \mathbf{E} \end{aligned} \tag{4.18}$$

Fazendo o produto vetorial de $\mathbf{k}$ na primeira das eqs. (4.18) e eliminando $\mathbf{H}$, encontramos:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{E} &= \omega\mu \mathbf{k} \times \mathbf{H} \\ \mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{E} + \omega^2 \mu\hat{\varepsilon}\mathbf{E} &= 0 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Usando o tensor $\hat{n}^2$ e a eq. (4.16) temos:

$$n^2(\mathbf{s}\times\mathbf{s}\times\mathbf{E})+\hat{n}^2\mathbf{E}=0 \tag{4.20}$$

Da identidade vetorial, $\mathbf{A}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{C})=\mathbf{B}(\mathbf{A}\bullet\mathbf{C})-\mathbf{C}(\mathbf{A}\bullet\mathbf{B})$, obtemos,

$$\mathbf{s}\times\mathbf{s}\times\mathbf{E}=(\mathbf{s}\bullet\mathbf{E})\mathbf{s}-(\mathbf{s}\bullet\mathbf{s})\mathbf{E}=-\mathbf{E}+(\mathbf{s}\bullet\mathbf{E})\mathbf{s} \tag{4.21}$$

Assim a eq. (4.20) assume a forma:

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

ou

$$n^2\left[\left(\sum_j s_jE_j\right)s_i-E_i\right]+\sum_j n_{ij}^2E_j=0 \tag{4.22}$$

Escrevendo esta equação no sistema em que a relação (4.11) é válida, temos:

$$\sum_j\left[n_{ij}^2-n^2(\delta_{ij}-s_is_j)\right]E_j=0 \tag{4.23}$$

Esta equação pode ser considerada um equação de auto valores. Sua solução leva aos valores de $n^2$ e as componentes $E_j$ para cada valor de $n^2$. Logo, a eq. (4.23) 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:

$$\begin{vmatrix} n_{xx}^2-n^2(1-s_x^2) & -n^2s_xs_y & -n^2s_xs_z \\ -n^2s_ys_x & n_{yy}^2-n^2(1-s_y^2) & -n^2s_ys_z \\ -n^2s_zs_x & -n^2s_zs_y & n_{zz}^2-n^2(1-s_z^2) \end{vmatrix}\equiv 0 \tag{4.24}$$

Desse determinante resulta uma equação biquadrada, cuja suas raízes são quatro valores para n. Só iremos considerar as raízes positivas, pois 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. (4.11), temos:

$$An^4 + Bn^2 + C = o \tag{4.25}$$

onde

$$\begin{aligned} A &= n_x^2 s_x^2 + n_y^2 s_y^2 + n_z^2 s_z^2 \\ B &= \left(1 - s_x^2\right) n_y^2 n_z^2 + \left(1 - s_y^2\right) n_x^2 n_z^2 + \left(1 - s_z^2\right) n_x^2 n_y^2 \\ C &= n_x^2 n_y^2 n_z^2 \end{aligned} \tag{4.26}$$

Resolvendo a eq. (4.25) encontramos os dois valores possíveis de n. Para obter as componentes do campo elétrico E, referente a cada valor de n, basta substitui-lo na eq. (4.23).

## 4.4 – Superfície Normal

Usando as eqs. (4.16) e (4.21) podemos escrever a eq. (4.19) na seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \omega\mu\varepsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega\mu\varepsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega\mu\varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \tag{4.27}$$

Para que esse sistema tenha solução não trivial, seu determinante tem que se igual a zero. Logo,

$$\begin{vmatrix} \omega\mu\varepsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega\mu\varepsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega\mu\varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} \equiv 0 \tag{4.28}$$

A equação acima pode ser representada por uma superfície tridimensional no espaço dos k's. Esta superfície é conhecida como superfície normal e 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, conhecidem com os eixos ópticos. Para cada direção de propagação existe dois valores para k que são soluções da eq. (4.28), sendo que nas direções dos eixos ópticos as duas soluções coincidem. Estes valores são dados pela interseção da direção de propagação e a superfície normal. Visualizar esta figura é um pouco difícil, então se trabalha mais com suas curvas de nível. Vamos verificar alguns casos particulares dessas curvas de nível.

**Plano $k_xk_y$**

Neste caso temos uma onda propagando no plano $k_xk_y$, logo $k_z = 0$. Assim, a eq. (4.28) fica na forma:

$$\begin{vmatrix} \omega\mu\varepsilon_x - k_y^2 & k_xk_y & 0 \\ k_yk_x & \omega\mu\varepsilon_y - k_x^2 & 0 \\ 0 & 0 & \omega\mu\varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} = 0 \tag{4.29}$$

ou seja,

$$\left(\omega\mu\varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2\right)\left\{\left(\omega\mu\varepsilon_x - k_y^2\right)\left(\omega\mu\varepsilon_y - k_x^2\right) - k_x^2k_y^2\right\} = 0 \tag{4.30}$$

Para que esta equação seja satisfeita, um dos termos, ou ambos, devem ser iguais a zero. Fazendo o primeiro termo nulo, teremos,

$$\begin{aligned} &\omega^2\mu\varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2 = 0 \\ &k_x^2 + k_y^2 = \omega^2\mu\varepsilon_z = \left(n_z\frac{\omega}{c}\right)^2 \end{aligned} \tag{4.31}$$

A eq. (4.31) é a equação de um circunferência de raio igual a $n_z\,\omega/c$ no plano.

Fazendo o segundo termo da eq. (4.30) igual a zero temos,

$$\begin{gathered}(\omega\mu\varepsilon_x - k_y^2)(\omega\mu\varepsilon_y - k_x^2) - k_x^2 k_y^2 = 0 \\ \frac{k_x^2}{\omega^2\mu\varepsilon_y} + \frac{k_y^2}{\omega^2\mu\varepsilon_x} = \frac{k_x^2}{(n_y\,\omega/c)^2} + \frac{k_y^2}{(n_x\,\omega/c)^2} = 1\end{gathered} \tag{4.32}$$

Esta é a equação de uma elipse com os eixos principais dados pelos denominadores da eq. (4.32). Na *figura 6.4* temos a representação gráfica de (4.31) e (4.32).

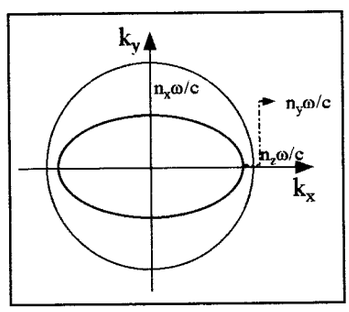



*Figura 4.4 – Curva de nível da superfície normal no plano $k_z = 0$.*

**Plano $k_xk_z$**

Repetindo o procedimento anterior para o plano $k_y = 0$, a eq. (4.28) fica:

$$\begin{vmatrix} \omega\mu\varepsilon_x - k_z^2 & 0 & k_x k_z \\ 0 & \omega\mu\varepsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & 0 \\ k_z k_x & 0 & \omega\mu\varepsilon_z - k_x^2 \end{vmatrix} \equiv 0 \tag{4.33}$$

ou

$$(\omega\mu\varepsilon_y - k_x^2 - k_z^2)\{(\omega\mu\varepsilon_x - k_z^2)(\omega\mu\varepsilon_z - k_x^2) - k_x^2 k_z^2\} = 0 \tag{4.34}$$

Fazendo o primeiro termo igual a zero, temos:

$$\omega^2\mu\varepsilon_y - k_x^2 - k_z^2 = 0$$
$$k_x^2 + k_z^2 = \left(n_y \frac{\omega}{c}\right)^2 \tag{4.35}$$

Esta é a equação de um circulo de raio $n_y\omega/c$. Fazendo agora o segundo termo de (4.34) igual a zero, obtemos:

$$\left(\omega\mu\varepsilon_x - k_z^2\right)\left(\omega\mu\varepsilon_z - k_x^2\right) - k_x^2 k_z^2 = 0$$
$$\frac{k_x^2}{(n_z\,\omega/c)^2} + \frac{k_z^2}{(n_x\,\omega/c)^2} = 1 \tag{4.36}$$

que a equação de uma elipse com eixos iguais aos denominadores da eq. (4.36). Como pode ser visto na *figura 4.5,* as duas soluções conhecidem em quatro pontos nesse plano. O plano $k_xk_z$ é conhecido como plano óptico, pois contem os eixos ópticos.

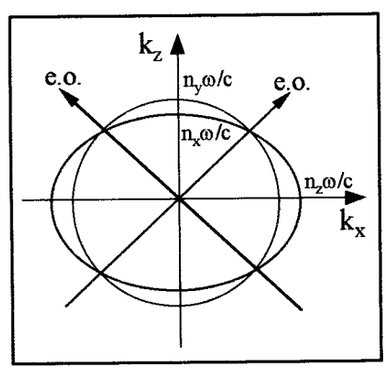



*Figura 4.5 – Curva de nível no plano $k_y$ = 0, plano óptico.*

**Plano $k_yk_z$**

Novamente repetindo os passos anteriores para o plano $k_x = 0$, a eq. (4.28) fica:

$$\begin{vmatrix} \omega\mu\varepsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & 0 & 0 \\ 0 & \omega\mu\varepsilon_y - k_z^2 & k_y k_z \\ 0 & k_z k_y & \omega\mu\varepsilon_z - k_y^2 \end{vmatrix} \equiv 0 \tag{4.37}$$

ou

$$\left(\omega\mu\varepsilon_x - k_y^2 - k_z^2\right)\left\{\left(\omega\mu\varepsilon_y - k_z^2\right)\left(\omega\mu\varepsilon_z - k_y^2\right) - k_y^2 k_z^2\right\} = 0 \tag{4.38}$$

Fazendo o primeiro termo nulo, teremos:

$$k_y^2 + k_z^2 = \left(n_x \frac{\omega}{c}\right)^2 \tag{4.39}$$

Esta é a equação de um circulo de raio $n_x\omega/c$. Fazendo nulo o segundo termo de (4.38), teremos,

$$\frac{k_y^2}{(n_z\,\omega/c)^2} + \frac{k_z^2}{(n_z\,\omega/c)^2} = 1 \tag{4.40}$$

Novamente temos uma equação de elipse com eixos principais iguais aos denominadores da eq.(4.40). Na *figura 4.6* temos a representação gráfica das duas soluções.

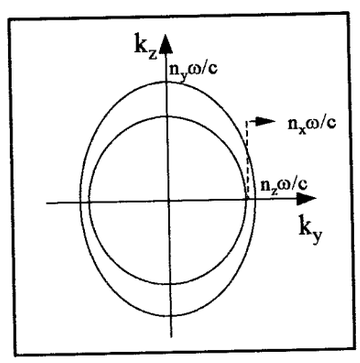



*Figura 4.6 – Representação da curva de nível no plano $k_x = 0$.*

Uma vez vistas as curvas de nível no três planos principais, fica mais fácil visualizar a curva em três dimensões que esta representada na *figura 4.7*.

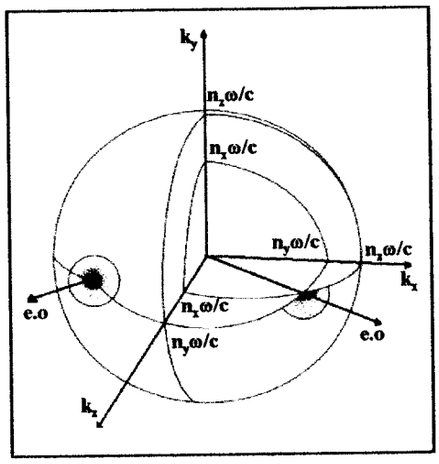



*Figura 4.7 – Curva normal para cristais biaxiais.*

As soluções obtidas aqui também são validas para os cristais uniaxiais, sendo que nesse caso temos que substituir $n_x$ e $n_y$ por $n_o$ e $n_z$ por $n_e$. As curvas de nível para cristais uniaxiais são representadas abaixo. Note que o eixo óptico conhecide com o eixo $k_z$.

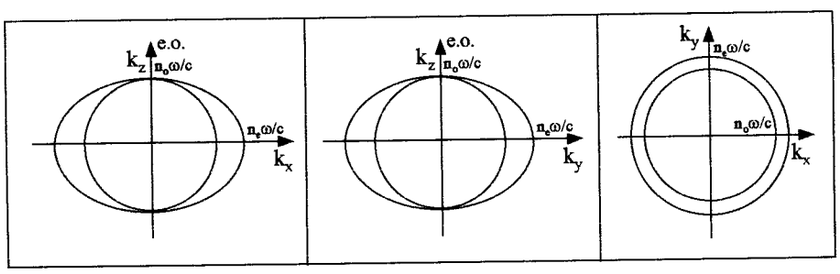



*Figura 4.8 – Curvas de nível nos três planos principais para cristais uniaxiais.*

Podemos reescrever a equação da curva normal, eq. (4.28), usando a relação entre k e o índice de refração da onda propagando na direção de **k**, dada pela eq. (4.16). Assim,

$$
\begin{aligned}
n_x &= \frac{k_x c}{\omega} \\
n_y &= \frac{k_y c}{\omega} \\
n_z &= \frac{k_z c}{\omega}
\end{aligned}
\qquad (4.41)
$$

Usando essas expressões nas equações das curvas de nível da superfície normal, teremos as curvas de nível em termos dos índices de refração mostradas na *figura 4.9*. As distâncias entre a origem e as curvas dão os índices de refração das duas polarizações que propagam em uma dada direção.

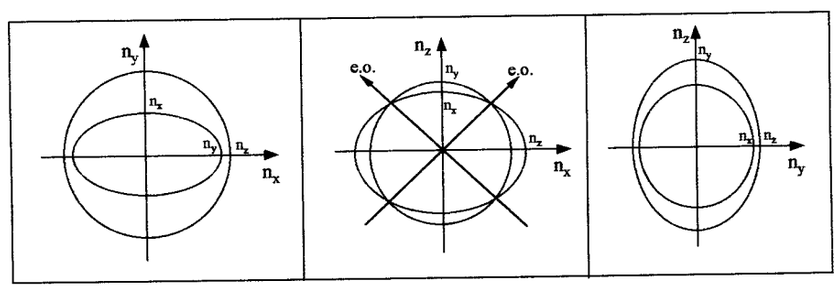



*Figura 4.9 – Curvas de nível da superfície normal de um cristal biaxial*

Podemos definir outra superfície onde as distâncias entre a origem e as curvas são proporcionais às velocidades dos raios propagando numa dada direção. Tal superfície é denominada de superfície de velocidade de raio e as suas curvas de nível têm a forma mostrada na *figura 4.10*.

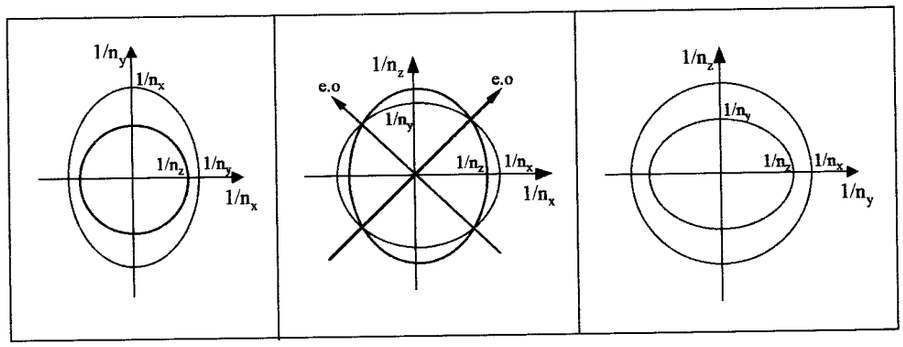



*Figura 4.10 – Curvas de nível da superfície de velocidade de raios para cristais biaxiais.*

## 4.5 – Relação entre os Campos E e D

Em um meio isotrópico os campos **E** e **D** se relacionam de uma forma escalar, dada pela eq. (4.4), sendo assim colineares. Já em um meio anisotrópico, a relação entre esses campos deixa de ser escalar e passa a ser tensorial. Com isso, os campos não são mais colineares e o ângulo entre eles passa a depender da direção de propagação.

Partindo das equações de Maxwell, eq.(4.18), temos que,

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \times \mathbf{E} &= \omega\mu\mathbf{H} \\ \mathbf{k} \times \mathbf{H} &= -\omega\mathbf{D} \end{aligned} \tag{4.42}$$

Da eq. (4.42) vemos que os vetores **H**, **D** e **k** são mutuamente perpendiculares, supondo que o mesmo acontece com os vetores **H** e **E**. Os vetores **E** e **D**, por sua vez, formam um ângulo $\alpha$ entre si, que não é fixo. O que faremos nessa seção é achar uma expressão para este ângulo. A *figura 4.11* mostra a representação geométrica dos campos de uma onda propagando em um meio anisotrópico. O plano em que **E** e **D** oscilam é chamado

de plano de oscilação e contém, além desses dois vetores, o vetor de Pointing, **S**, e o vetor **k**.

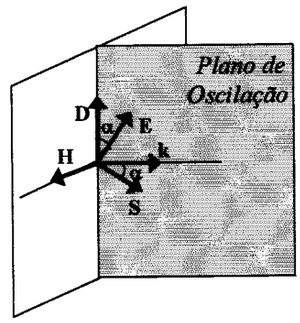



*Figura 4.11 – Plano de oscilação onde os campos elétrico e deslocamento oscilam.*

Consideremos uma onda propagando em uma direção arbitrária **m**, ($m_1$, $m_2$, $m_3$), em um sistema de referência, $x_1$, $y_1$, $z_1$, que coincide com os eixos principais do elipsóide de índices. Definimos agora, um novo sistema de referência, $x_2$, $y_2$, $z_2$, com os versores $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_z$, tal que o eixo $z_2$ está na mesma direção da propagação da onda. Devido à condição que impusemos, os novos versores se relacionam com os antigos da forma [4]:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_z &= (m_x, m_y, m_z) \\ \mathbf{e}_x &= \hat{\mathbf{i}} + \mu \mathbf{e}_z \\ \mathbf{e}_y &= \hat{\mathbf{j}} + \varphi \mathbf{e}_x + \beta \mathbf{e}_z \end{aligned} \tag{4.43}$$

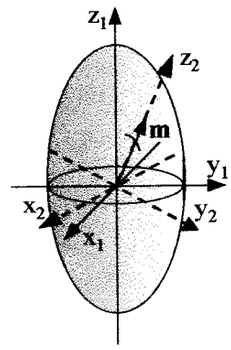



*Figura 4.21 – Elipsóide de índices, onde se define um novo sistema de referência em que o eixo $z_2$ está na mesma direção da propagação da onda*

Como os versores $\mathbf{e}_i$ têm que serem ortogonais entre si, temos que,

$$\mathbf{e}_i \bullet \mathbf{e}_j = 0 \qquad , i \neq j \tag{4.44}$$

Daí resulta que

$$\begin{aligned} \mu &= -m_x \\ \beta &= -m_y \\ \varphi &= \frac{m_x m_y}{1 - m_x^2} \end{aligned} \tag{4.45}$$

Normalizados, os versores ficam na forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_x &= \sqrt{1 - m_x^2}\,\mathbf{i} - \frac{m_x m_y}{\sqrt{1 - m_x^2}}\,\mathbf{j} - \frac{m_x m_z}{\sqrt{1 - m_x^2}}\,\mathbf{k} \\ \mathbf{e}_y &= 0\mathbf{i} + \frac{m_z}{\sqrt{1 - m_x^2}}\,\mathbf{j} - \frac{m_y}{\sqrt{1 - m_x^2}}\,\mathbf{k} \\ \mathbf{e}_z &= m_x\mathbf{i} + m_y\mathbf{j} + m_z\mathbf{k} \end{aligned} \tag{4.46}$$

Assim encontramos a matriz de transformação entre os sistemas, que é dada por:

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} \sqrt{1-m_x^2} & -\dfrac{m_x m_y}{\sqrt{1-m_x^2}} & -\dfrac{m_x m_z}{\sqrt{1-m_x^2}} \\ 0 & \dfrac{m_3}{\sqrt{1-m_x^2}} & -\dfrac{m_y}{\sqrt{1-m_x^2}} \\ m_x & m_y & m_3 \end{bmatrix} \tag{4.47}$$

Usaremos essa matriz para fazer a transformação do tensor $\hat{\eta}$, definido como [4],

$$\hat{\eta} = \begin{bmatrix} \eta_x & 0 & 0 \\ 0 & \eta_y & 0 \\ 0 & 0 & \eta_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & 1/\varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & 1/\varepsilon_z \end{bmatrix} \tag{4.48}$$

no sistema original para o tensor $\hat{\eta}'$ no novo sistema.

A transformação de um tensor é definida como:

$$\hat{\eta}'_{ij} = C_{ik} C_{jl} \hat{\eta}_{kl} \tag{4.49}$$

Assim, encontramos:

$$\hat{\eta}'_{ij} = \begin{bmatrix} f^2\eta_x + \dfrac{m_x^2}{f^2}\left(m_y^2\eta_y + m_z^2\eta_z\right) & \dfrac{m_x m_y m_z}{f^2}\left(\eta_z - \eta_y\right) & fm_x\eta_x - \dfrac{m_x}{f}\left(m_y^2\eta_y - m_z^2\eta_z\right) \\ \dfrac{m_x m_y m_z}{f^2}\left(\eta_z - \eta_y\right) & \dfrac{m_z^2}{f^2}\eta_y + \dfrac{m_y^2}{f^2}\eta_z & \dfrac{m_y m_z}{f}\left(\eta_y - \eta_z\right) \\ fm_x\eta_x - \dfrac{m_x}{f}\left(m_y^2\eta_y - m_z^2\eta_z\right) & \dfrac{m_y m_z}{f}\left(\eta_y - \eta_z\right) & m_x^2\eta_x + m_y^2\eta_y + m_z^2\eta_z \end{bmatrix} \tag{4.50}$$

onde,

$$f = \sqrt{1-m_1^2} \tag{4.51}$$

Usando a definição dada pela eq. (4.48) podemos reescrever a eq. (4.5) como,

$$\mathbf{E} = \hat{\eta}\mathbf{D} \tag{4.52}$$

Como o produto escalar entre **D** e **k** é nulo, e a onda se propaga ao longo de $z_2$, a componente de **D** na direção de propagação é nula. Assim, a eq. (4.52), no novo sistema, fica:

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = \hat{\eta}'_{ij} \begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ 0 \end{bmatrix} \tag{4.53}$$

Escrevendo as componentes do campo elétrico em função do deslocamento elétrico, encontramos que:

$$\begin{aligned} E_x &= \left[ f^2\eta_x + \frac{m_x^2}{f^2}\left(m_y^2\eta_y + m_z^2\eta_z\right)\right]D_x + \left[\frac{m_x m_y m_z}{f^2}\left(\eta_z - \eta_y\right)\right]D_y \\ E_y &= \left[\frac{m_x m_y m_z}{f^2}\left(\eta_z - \eta_y\right)\right]D_x + \left[\frac{m_z^2}{f^2}\eta_y + \frac{m_y^2}{f^2}\eta_z\right]D_y \\ E_z &= \left[ f m_x \eta_x - \frac{m_x}{f}\left(m_y^2\eta_y - m_z^2\eta_z\right)\right]D_x + \left[\frac{m_y m_z}{f}\left(\eta_y - \eta_z\right)\right]D_y \end{aligned} \tag{4.54}$$

Tomamos as duas primeiras equações acima, temos o sistema:

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \eta'_{11} & \eta'_{12} \\ \eta'_{12} & \eta'_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_x \\ D_y \end{bmatrix} \tag{4.55}$$

Para simplificar, definimos:

$$\begin{bmatrix} \eta'_{11} & \eta'_{12} \\ \eta'_{12} & \eta'_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix} \tag{4.56}$$

Devemos encontrar os auto valores do tensor acima, que são, $\lambda_1 = 1/n_{(1)}^{1/2}$ e $\lambda_2 = 1/n_{(2)}^{1/2}$. Assim temos:

$$\begin{vmatrix} a-\lambda & b \\ b & c-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

Logo,

$$\lambda_1 = \frac{(a+c)+\sqrt{(a-c)^2+4b^2}}{2}$$
$$\lambda_2 = \frac{(a+c)-\sqrt{(a-c)^2+4b^2}}{2} \tag{4.57}$$

Devemos encontrar agora, os auto vetores correspondentes a cada auto valor. As direções dos auto valores são encontradas a partir de:

$$\begin{cases} (a-\gamma)D_x + bD_y = \lambda D_x \\ bD_x - (c-\lambda)D_y = \lambda D_y \end{cases} \tag{4.58}$$

o que leva a:

$$D_x = -\frac{b}{a-\lambda}D_y \qquad \text{ou} \qquad D_x = -\frac{c-\lambda}{b}D_y \tag{4.59}$$

Assim, para cada auto valor temos duas possíveis soluções. Como exemplo, tomemos o autovalor $\lambda_1$ e a primeira solução dada acima.

$$D_x = -\frac{2b}{(a-c)+\sqrt{(c-a)^2+4b^2}}D_y \tag{4.60}$$

Dando um valor arbitrário para $D_y$, por exemplo $D_y = 1$, temos que,

$$\mathbf{D}^{(1)} = \left( -\frac{2b}{(a-c)+\sqrt{(c-a)^2+4b^2}}, 1, 0 \right) \tag{4.61}$$

A outra solução do vetor **D** pode ser encontrada da condição de ortogonalidade entre os vetores $\mathbf{D}^{(1)}$ e $\mathbf{D}^{(2)}$. Logo,

$$\mathbf{D}^{(2)} = \left( 1, \frac{2b}{(a-c)+\sqrt{(c-a)^2+4b^2}}, 0 \right) \tag{4.62}$$

Uma vez encontradas as componentes do vetor **D** e usando a eq. (4.54) podemos encontrar o valor do ângulo $\alpha$ pela definição do produto escalar entre **E** e **D**,

$$\cos\alpha^{(1)} = \frac{\mathbf{E}^{(1)} \bullet \mathbf{D}^{(1)}}{|\mathbf{E}^{(1)}||\mathbf{D}^{(1)}|} \quad \text{e} \quad \cos\alpha^{(2)} = \frac{\mathbf{E}^{(2)} \bullet \mathbf{D}^{(2)}}{|\mathbf{E}^{(2)}||\mathbf{D}^{(2)}|} \tag{4.63}$$

Desta forma para cada solução do vetor deslocamento elétrico, $D^{(i)}$, teremos um ângulo $\alpha^{(i)}$. As expressões para o numerador e denominador da eq. (4.63) são relativamente complicadas e exigem um pouco de exercício algébrico, por essa razão elas não são mostradas aqui.

## 4.6 – Referências


[1] – A. Yariv, P. Yeh, "Optical Waves in Crystals", Jojn Wiley & Sons 1984.

[2] – R. K. Wangsness, "Electromagnetic Fields", Jojn Wiley & Sons 1986.

[3] – E. E. Wahlstrom, "Cristalografia Óptica", Ao Livro Técnico1969.

[4] – N. V. Perelomovo, M. M. Tagieva, "Problems in Crystal Physics with Solutions", Mir Publishers 1983.

# 5 – Fenômenos de Ópticos de Segunda Ordem

*Os fenômenos de óptica de segunda ordem podem ser descritos pela polarização que o meio sofre, devido a incidência de um campo elétrico oscilando numa frequência $\omega$. Neste capítulo trataremos desses fenômenos, dando ênfase a geração de segundo harmônico, usando o modelo do oscilador anarmônico.*

## 5.1 – Polarização Não Linear

Os fenômenos ópticos que normalmente ocorrem quando são usadas fontes de luz comuns, não muito intensas, são ditos lineares. Nesses fenômenos a polarização induzida no material é proporcional à amplitude do campo elétrico aplicado e o seu estudo já está bastante consolidado. Foi só em 1960, quando surgiu uma nova fonte de luz, o laser [1], que foi possível o surgimento de uma nova linha de pesquisa, a óptica não linear. O termo não linear refere-se ao fato de que no regime de altas intensidades a resposta do meio deixa de ser proporcional à amplitude do campo e passa a ter uma dependência quadrática, cúbica, etc.

Em 1961, Franken *et al.* [2] observaram a geração de segundo harmônico, conversão da radiação incidente noutra com o dobro da frequência original, em um cristal de quartzo usando um laser de rubi. Esse experimento marca o inicio da óptica não linear.

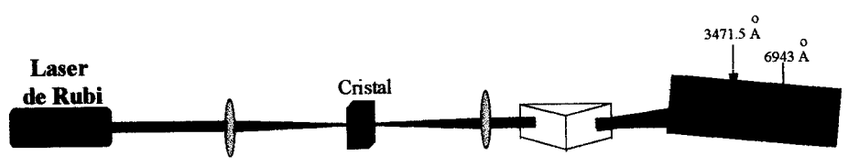



*Figura 5.1 – Esquema do experimento de Geração de Segundo Harmônico em um cristal de quartzo feito por Franken el al.*

A resposta do meio ao campo aplicado pode ser descrita a partir da sua polarização devido à presença de um campo elétrico, que no caso linear é dado por,

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_1 \mathbf{E} \tag{5.1}$$

onde a constante $\chi_1$ é a suscetibilidade óptica linear do meio. Para obter uma expressão para os termos não lineares da polarização, podemos expandir a sua magnitude em uma série de potências do campo elétrico [3].

$$\begin{aligned} P(t) &= \varepsilon_0\left(\chi_1 E(t) + \chi_2 E(t)^2 + \chi_3 E(t)^3 + \ldots\right) \\ P(t) &= P_1(t) + P_2(t) + P_3(t) + \ldots \end{aligned} \tag{5.2}$$

Aqui estamos supondo que o meio responde instantaneamente ao campo aplicado, ou seja, a polarização no tempo depende somente do valor instantâneo do campo. Logo, o meio considerado é não absorvedor.

O primeiro termo do lado direito da eq. (5.2) corresponde à polarização linear, o segundo a polarização de segunda ordem, que depende quadraticamente com a amplitude do campo elétrico e assim com os demais termos. Cada um desses termos está associado a uma classe de processos, que são os processos de segunda ordem, já mencionados, os de terceira ordem que têm dependem cúbica com a amplitude do campo elétrico e assim sucessivamente.

Para o meio dielétrico descrito acima e sem cargas livres, as equações de Maxwell são escritas na forma:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= -\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \end{aligned} \tag{5.3}$$

Através das equações (5.3), da equação constitutiva,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \tag{5.4}$$



USP

e com o auxílio da eq.(5.2), podemos determinar a equação de onda para um meio não linear,

$$\nabla^2\mathbf{E} = -\mu\varepsilon\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu\frac{\partial^2\mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}$$
$$\nabla^2\mathbf{E} + \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu\frac{\partial^2\mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \tag{5.5}$$

onde temos:

$$\mathbf{P}_{NL} = \varepsilon_0\left(\chi_2\mathbf{E}^2 + \chi_3\mathbf{E}^3 + \chi_4\mathbf{E}^4 + \ldots\right) \tag{5.6}$$

O termo do lado direito da eq. (5.5) funciona como fonte de radiação, haja visto que toda vez que ele é não nulo, cargas são aceleradas gerando radiação eletromagnética. É fácil ver que quando $P_{NL}$ é nula, a eq. (5.5) se reduz à equação de onda em um meio linear.

## 5.2 – Suscetibilidade Não Linear

Existem alguns modelos para tratar da interação da radiação com a matéria e daí tirar uma expressão para as suscetibilidades não lineares. Nessa seção desenvolveremos o modelo do oscilador anarmônico. Este modelo pode ser usado para encontrar as suscetibilidades de ordens superiores, mas aqui só trataremos da suscetibilidade de segunda ordem, uma vez que neste trabalho estamos interessados somente em propriedades até essa ordem.

Consideraremos que os átomos só têm uma frequência de ressonância $\omega_0$. Essa é uma boa aproximação quando a frequência da radiação incidente é menor que a

frequência de ressonância do material. Estaremos também nos limitando a materiais não centro simétricos, visto que cristais que apresentam centro de inversão não apresentam processos de segunda ordem [3].

O potencial a qual o elétron está submetido nesses materiais é da forma,

$$U = \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3} max^3 \tag{5.7}$$

onde o primeiro termo do lado direito corresponde a um potencial harmônico, parabólico, e o segundo corresponde ao termo anarmônico.

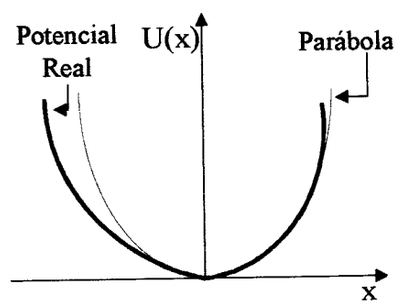



*Figura 5.2 – Potencial de um meio não centro simétrico.*

A equação de movimento de um elétron, neste potencial, devido a um campo elétrico polarizado na direção x, é dada por:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + ax^2 = -\frac{eE(t)}{m} \tag{5.8}$$

onde –e, $-2m\gamma\dot{x}$ e $-m\omega_0^2 x - max^2$ são a carga do elétron, a força de atenuação e a força restauradora, respectivamente. O parâmetro a da eq. (5.8) caracteriza o grau de

não linearidade da resposta. Quando este parâmetro é nulo, a equação de movimento se reduz ao caso de um oscilador harmônico amortecido.

Suponha que o campo aplicado seja composto por duas frequências da forma:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \tag{5.9}$$

na qual c.c. indica o complexo conjugado. Se esse campo for suficientemente fraco, o termo não linear na eq. (5.8) será muito menor que o termo linear, e assim podemos tratar esse problema pela teoria das perturbações. Reescrevendo a eq. (5.8) na forma:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + ax^2 = -\lambda\frac{eE(t)}{m} \tag{5.10}$$

onde $\lambda$ é o parâmetro da perturbação e supondo que

$$x = \lambda x_1 + \lambda^2 x_2 + \lambda^3 x_3 + \ldots \tag{5.11}$$

seja solução da eq. (5.10), cada termo proporcional a $\lambda$, $\lambda^2$, etc, deve satisfazê-la separadamente. Logo,

$$\begin{aligned} &\ddot{x}_1 + 2\gamma\dot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 = -\frac{eE(t)}{m} \\ &\ddot{x}_2 + 2\gamma\dot{x}_2 + \omega_0^2 x_2 + a[x_1]^2 = 0 \end{aligned} \tag{5.12}$$

A primeira das equações acima tem solução da forma:

$$x_1(t) = x_1(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + x_1(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + c.c. \tag{5.13}$$

onde as amplitudes $x_1(\omega_j)$ são dadas por:

$$x_1(\omega_j) = \frac{-e}{m}\frac{E_j}{\omega_0^2 - \omega_j^2 - 2i\omega_j\gamma} \tag{5.14}$$

Assim, a polarização de primeira ordem fica na forma:

$$P = -\frac{N\left(e^2/m\right)}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} \tag{5.15}$$

Substituindo a eq. (5.14) na eq. (5.13) e elevando ao quadrado, teremos termos com frequências $\pm 2\omega_1$, $\pm 2\omega_2$, $\pm (\omega_1+\omega_2)$, $\pm (\omega_1-\omega_2)$ e 0. Logo, a solução para a perturbação de segunda ordem da eq. (5.10) terá termos que oscilam nessas frequências. Resolvendo cada um desse termos separadamente encontraremos as seguintes amplitudes $x_2(\omega_j)$,

$$x_2(2\omega_{1,2}) = -\frac{a(e/m)^2 E_{1,2}^2}{D(2\omega_{1,2})D^2(\omega_{1,2})} \tag{5.16a}$$

$$x_2(\omega_1 + \omega_2) = -\frac{a(e/m)^2 E_1 E_2}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \tag{5.16b}$$

$$x_2(\omega_1 - \omega_2) = -\frac{a(e/m)^2 E_1 E_2^*}{D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} \tag{5.16c}$$

$$x_2(0) = -\frac{2a(e/m)^2 E_1 E_1^*}{D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} - \frac{2a(e/m)^2 E_2 E_2^*}{D(0)D(\omega_2)D(-\omega_2)} \tag{5.16d}$$

onde definimos

$$D(\omega_j) = \omega_0^2 - \omega_j^2 - 2i\omega_j\gamma \tag{5.17}$$

A polarização oscilando na frequência $2\omega$ é definida como:

$$P(2\omega) = \varepsilon_0 \chi_2(2\omega,\omega,\omega)E^2 \tag{5.18}$$

ou usando a densidade de dipolos,

$$P(2\omega) = -Nex_2(2\omega) \tag{5.19}$$

onde N é a densidade de átomos. Igualando essas duas equações e usando a eq.(5.16a) encontramos:

$$\chi_2(2\omega,\omega,\omega) = \frac{N(e^3/m^2)a}{\varepsilon_0 D(2\omega)D^2(\omega)} \tag{5.20}$$

Usando o mesmo procedimento para os demais termos das eqs. (5.16) encontramos as expressões para as suscetibilidades de segunda ordem em outras frequências:

$$\chi_2(\omega_1+\omega_2,\omega_1,\omega_2) = \frac{N(e^3/m^2)a}{\varepsilon_0 D(\omega_1+\omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \tag{5.21}$$

$$\chi_2(\omega_1-\omega_2,\omega_1,-\omega_2) = \frac{N(e^3/m^2)a}{\varepsilon_0 D(\omega_1-\omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} \tag{5.22}$$

$$\chi_2(0,\omega_1,-\omega_1) = \frac{N(e^3/m^2)a}{\varepsilon_0 D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} \tag{5.23}$$

Cada uma das suscetibilidades dadas nas equações anteriores corresponde a um fenômeno de óptica não linear de segunda ordem. Abaixo descrevemos cada um desses fenômenos,

i) Geração de Segundo Harmônico – nesse processo um cristal, que apresenta suscetibilidade de segunda ordem, é excitado com um laser de frequência $\omega$ e parte dessa radiação é convertida em outra, com frequência igual a $2\omega$. Este processo pode ser entendido como se os átomos do cristal absorvessem virtualmente dois fótons na frequência $\omega$ e emitissem um na frequência $2\omega$.

ii) Geração de Soma de Frequência – aqui o cristal é excitado por dois lasers com frequências $\omega_1$ e $\omega_2$, respectivamente. Parte da radiação é convertida numa frequência que é a soma das duas incidentes, $\omega_3 = \omega_1+\omega_2$.

iii) Geração de Diferença de Frequência – este processo é análogo ao de soma de frequências, só que neste caso a radiação incidente é convertida em uma frequência que é a diferença das duas, ou seja, em $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$.

iv) Retificação Óptica – é o processo em que a radiação incidente gera um campo elétrico estático no interior do cristal, $\omega_3 = \omega_1 - \omega_1 = 0$.

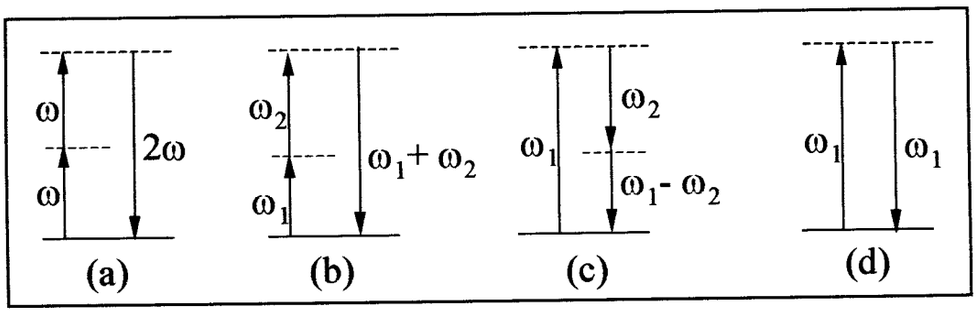



*Figura 5.3 – Diagramas dos níveis de energia para os efeitos de segunda ordem: (a) Geração de Segundo Harmônico; (b) Geração de Soma de Frequência; (b) Geração de Diferença de Frequência; (d) Retificação Óptica.*

## 5.3 – Casamento de Fase (*Phase-Matching*) para GSH

Como os termos não lineares da polarização são muito menores que o termo linear, da ordem de $10^{-7}$ para o termo de segunda ordem, os fenômenos não lineares só são observados quando a luz que se propaga por um cristal é suficientemente intensa, e a condição de *phase-matching* é satisfeita. Para a geração de soma de frequência, a condição de casamento de fase é [4]:

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \tag{5.24}$$

onde os vetores $\mathbf{k}_{1,2}$ são os vetores de onda das ondas incidente e $\mathbf{k}_3$ é o vetor de onda da luz gerada pelo processo. Sendo o módulo dos vetores $\mathbf{k}_i$ dado pela eq. (4.16) e as três ondas colineares, a equação acima pode ser reescrita como:

$$\omega_3 n_3 = \omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 \tag{5.25}$$

e para a geração de segundo harmônico, onde $\omega_1 = \omega_2$, temos que a condição de casamento de fase é satisfeita para

$$\begin{aligned} 2\omega n_{2\omega} &= 2\omega n_{\omega} \\ n_{2\omega} &= n_{\omega} \end{aligned} \tag{5.26}$$

Por conta da dispersão normal, a condição acima nunca poderá ser satisfeita por um cristal isotrópico, pois nesses cristais $n_{\omega} \langle n_{2\omega}$. A condição de *phase-matching*, para geração de segundo harmônico só pode ser satisfeita em cristais anisotrópicos que apresentam birefrigência. Na discussão que se segue, consideraremos que os cristais apresentam dispersão normal e que os eixos principais do elipsóide de índices não se alteram com a frequência.

## 5.3.1 – Casamento de Fase em Cristais Uniaxiais

Uma onda se propagando num cristal uniaxial tem dois modos que oscilam ortogonalmente um em relação ao outro. Um deles sente um índice de refração ordinário $n_o$, que é o mesmo para qualquer direção, e o outro o índice de refração extraordinário, que tem uma dependência com a direção de propagação conforme a equação abaixo [5],

$$n_e(\theta) = \frac{n_o n_e}{\left(n_o^2 \operatorname{sen}^2\theta + n_e^2 \cos^2\theta\right)^{1/2}} \tag{5.27}$$

onde $\theta$ é o angulo polar com relação ao eixo z.

Assim, a superfície normal para um cristal uniaxial é formada por duas cascas, uma é uma esfera de raio $n_o$ e a outra um elipsóide de revolução em torno do eixo z, com eixos $n_e$ e $n_o$, como pode ser visto nas curvas de nível da *figura 4.8*.

A condição de casamento de fase, eq. (5.26), é satisfeita nas direções onde as superfícies normais da onda fundamental, na frequência $\omega$, e da onda gerada na frequência $2\omega$ se interceptam, ou nas direções onde a superfície normal da onda fundamental e a superfície $(n_{o\omega} + n_{e\omega})/2$ se cortam. A interseção dessas superfícies se dá em duas curvas simétricas em torno do eixo óptico, eixo z, e formam dois cones com ângulo $\theta m(I)$ e $\theta m(II)$, como está representado na *figura 5.4*.

Num cristal uniaxial positivo, o primeiro cone, $\theta m(I)$, é a direção de casamento de fase tipo I e ocorre com a interação de duas ondas extraordinárias na frequência $\omega$, gerando uma onda ordinária na frequência $2\omega$. O segundo cone é a direção de casamento de fase tipo II e ocorre com a interação de uma onda ordinária e outra extraordinária na frequência $\omega$, gerando uma onda ordinária na frequência $2\omega$. Para um cristal negativo a situação é semelhante e as equações das curvas de casamento de fase dos dois tipos para os cristais uniaxiais positivos e negativos estão na *tabela 5.1*.

| Cristais Uniaxiais | Tipo I | Tipo II |
|---|---|---|
| Positivo | $n_{o2\varpi} = n_{e\omega}$ | $n_{o2\varpi} = 1/2[n_{e\omega}(\theta) + n_{o\varpi}]$ |
| Negativo | $n_{e2\varpi} = n_{o\omega}$ | $n_{e2\varpi} = 1/2[n_{e\omega}(\theta) + n_{o\varpi}]$ |

*Tabela 5.1 – Condições de casamento de fase para cristais uniaxiais.*

O *locus* $\phi(\theta)$ pode ser encontrado das equações acima. Ele é representado graficamente pela projeção de Wulff, que consiste em representar a função $\phi(\theta)$ em uma esfera de raio unitário e projetar a curva em um plano situado atrás da esfera.

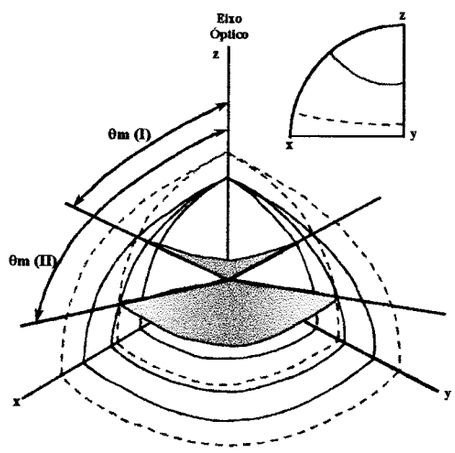



*Figura 5.4 – As direções de casamento de fase em cristais uniaxiais formam dois cones, sendo que o ângulo de tipo I é menor do de tipo II. Na figura menor temos a representação de Wulff no plano zy.*

Desta forma quando duas ondas na frequência fundamental, com a mesma polarização, interagem para gerar uma onda na frequência harmônica, temos o casamento de fase tipo I, Quando interagem ondas com polarizações ortogonais, o casamento de fase é do tipo II. Pela *figura 5.4* percebe-se que θm(I) é sempre menor que θm(II).

## 5.3.2 – Casamento de Fase em Cristais Biaxiais

Como foi feito nos cristais uniaxiais, podemos encontrar as direções de casamento de fase em cristais biaxiais com a intercessão das superfícies normais para as ondas fundamental e harmônica. Para uma dada frequência os dois índices de refração, aos quais os modos ordinário e extraordinário estão submetidos, são as duas respostas da equação [5],

$$\frac{\text{sen}^2\theta\cos^2\phi}{n^{-2}-n_x^{-2}}+\frac{\text{sen}^2\theta\,\text{sen}^2\phi}{n^{-2}-n_y^{-2}}+\frac{\cos^2\theta}{n^{-2}-n_z^{-2}}=0 \qquad (5.28)$$

onde $\theta$ e $\phi$ são os ângulos polares com relação aos eixos z e x, respectivamente, e $n_x$, $n_y$ e $n_z$ são os índices de refração principais do elipsóide de índices. Os termos ordinário e extraordinário são usados aqui no sentido de designar a onda lenta, que sente um índice de refração maior, e a onda rápida que sente um índice menor.

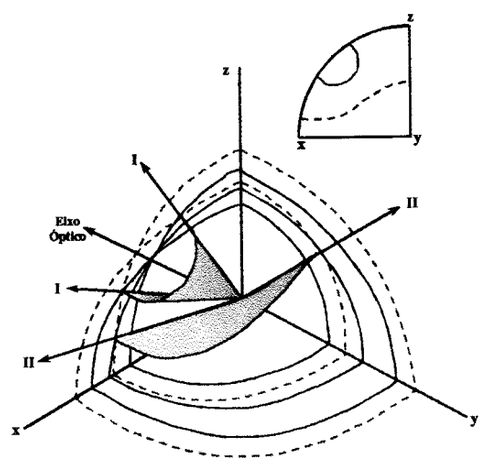



*Figura 5.5 – Direções de casamento de fase para um cristal biaxial.*

As direções de casamento de fase, ou seja, o locus $\phi(\theta)$, também é encontrado usando a eq. (5.28) e métodos numéricos. Hobden [5] investigou os possíveis casamentos de fase do tipo I e II, usando essa equação para cristais biaxiais e encontrou 13 diferentes classes onde ele acontece. As projeções de Wulff de cada uma dessas classes estão *na figura 5.6* abaixo.

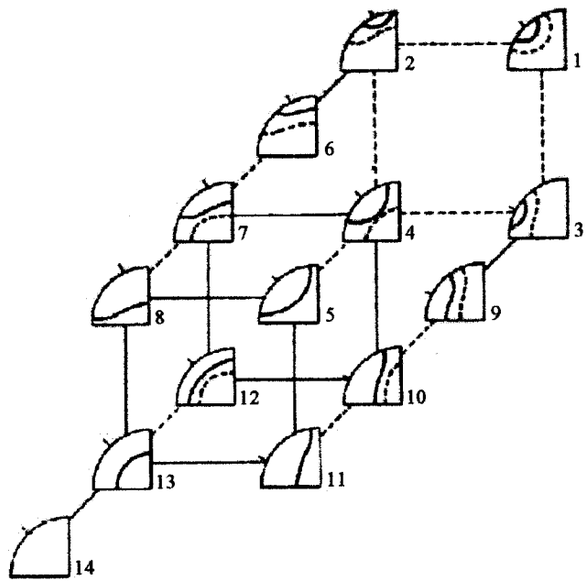



*Figura 5.6 – Projeções de Wulff dos possíveis casamentos de fase para cristais biaxiais. A linha cheia representa o casamento de fase tipo I e a tracejada o de tipo II.*

Para determinar a qual das classes acima um dado cristal pertence, é suficiente ter conhecimento dos índices de refração principais para as ondas fundamental e harmônica, que são obtidos experimentalmente, e verificar a quais das condições da *tabela 5.2* são satisfeitas.

| | | |
|---|---|---|
| 1 | $n_{x2\omega} < 1/2(n_{x\omega} + n_{y\omega})$; $n_{y2\omega} < 1/2(n_{y\omega} + n_{z\omega})$ | $n_{z2\omega} > n_{z\omega} > n_{y2\omega} > n_{y\omega} > n_{x2\omega} > n_{x\omega}$ |
| 2 | $n_{x2\omega} > 1/2(n_{x\omega} + n_{y\omega})$; $n_{y2\omega} < 1/2(n_{y\omega} + n_{z\omega})$ | |
| 3 | $n_{x2\omega} < 1/2(n_{x\omega} + n_{y\omega})$; $n_{y2\omega} > 1/2(n_{y\omega} + n_{z\omega})$ | |
| 4 | $n_{x2\omega} > 1/2(n_{x\omega} + n_{y\omega})$; $n_{y2\omega} > 1/2(n_{y\omega} + n_{z\omega})$ | |
| 5 | $n_{x2\omega} > 1/2(n_{x\omega} + n_{z\omega})$ | |
| 6 | $n_{x2\omega} < 1/2(n_{x\omega} + n_{z\omega})$; $n_{y2\omega} < 1/2(n_{y\omega} + n_{z\omega})$ | $n_{z2\omega} > n_{z\omega} > n_{y2\omega} > n_{x2\omega} > n_{y\omega} > n_{x\omega}$ |
| 7 | $n_{x2\omega} < 1/2(n_{x\omega} + n_{z\omega})$; $n_{y2\omega} > 1/2(n_{y\omega} + n_{z\omega})$ | |
| 8 | $n_{x2\omega} > 1/2(n_{x\omega} + n_{z\omega})$; $n_{y2\omega} > 1/2(n_{y\omega} + n_{z\omega})$ | |
| 9 | $n_{x2\omega} < 1/2(n_{x\omega} + n_{y\omega})$ | $n_{z2\omega} > n_{y2\omega} > n_{z\omega} > n_{y\omega} > n_{x2\omega} > n_{x\omega}$ |
| 10 | $n_{x2\omega} > 1/2(n_{x\omega} + n_{y\omega})$; $n_{x2\omega} > 1/2(n_{x\omega} + n_{z\omega})$ | |
| 11 | $n_{x2\omega} > 1/2(n_{x\omega} + n_{z\omega})$ | |
| 12 | $n_{x2\omega} < 1/2(n_{x\omega} + n_{z\omega})$ | $n_{z2\omega} > n_{y2\omega} > n_{z\omega} > n_{x2\omega} > n_{y\omega} > n_{x\omega}$ |
| 13 | $n_{x2\omega} > 1/2(n_{x\omega} + n_{z\omega})$ | |
| 14 | | $n_{z2\omega} > n_{y2\omega} > n_{x2\omega} > n_{z\omega} > n_{y\omega} > n_{x\omega}$ |

*Tabela 5.2 – Condições de casamento de fase para as 14 classes de Hobden.*

## 5.4 – Referências


[1] – T. H. Maiman, Nature 187, 493-494 (1960).

[2] – P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Phys. Ver. Lett. 7, 118-119 (1961).

[3] – R. W. Boyd, "Nonlinear Optics", Academic Press (1992).

[4] – V. G. Dmitnev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals", Springer series on optical sciences, 64, (1997).

[5] – M. V. Hobden, J. of Appl. Phys. 38, 4365-4372 (1967).

# 6 – Preparação das Amostras

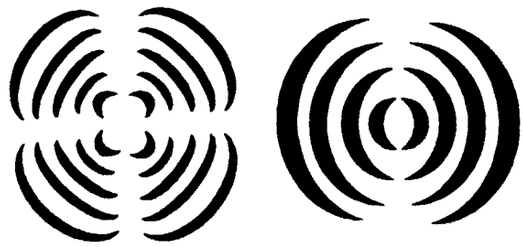
*Após o crescimento dos cristais, o passo seguinte, tanto para a caracterização quanto para aplicações, é a preparação de amostras onde as direções ópticas são bem conhecidas. Normalmente são feitos paralelepípedos onde as arestas são paralelas as direções dos eixos principais do elipsóide de índices. Neste capítulo relatamos as quatro etapas necessárias para a preparação de uma amostra, que são: orientação óptica, para determinar como se relacionam as faces naturais com as direções ópticas principais, x, y e z; corte nas direções perpendiculares aos eixos principais; desbaste das superfícies, que garante a planicidade da face e permite pequenas correções dos ângulos entre as faces; e por último o polimento com qualidade óptica para diminuir ao máximo a luz espalhada na superfície do cristal.*

## 6.1 – Orientação Óptica

Para se fazer uma perfeita orientação óptica de cristais anisotrópicos, basta se ter conhecimento das direções dos seus eixos ópticos, uma vez que os demais eixos principais, x, y e z, estão relacionados a estes, como foi visto na seção 4.2. A identificação dos eixos ópticos pode ser feita usando a propriedade dos cristais anisotrópicos de alterar a polarização da luz incidente. Para tanto usamos a técnica de conoscopia.

Quando uma onda propaga-se num cristal anisotrópico ela sofre uma mudança de fase que é diferente para as ondas ordinária e extraordinária. É essa diferença de mudança de fase para as duas ondas que causa uma mudança na polarização original quando elas se recombinam ao saírem do cristal, podendo gerar onda plano polarizada, ou circularmente polarizada ou ainda elipticamente polarizada.

A conoscopia consiste em passar um cone de luz monocromática linearmente polarizada por um cristal e observar o padrão da polarização da luz que é transmitida com o uso de um analisador. Como temos luz incidindo no cristal em vários ângulos, teremos ondas emergindo com polarização dependendo do ângulo de incidência, é essa dependência angular que forma os padrões de polarização. Nas direções dos eixos ópticos a polarização induzida na luz terá um padrão bem característico, possibilitando a sua identificação. Na figura 6.1 temos os padrões que são típicos para os eixos ópticos de cristais uniaxiais e biaxiais.



(a) (b)

*Figura 6.1 – Padrão da polarização característico da direção do eixo óptico para cristais (a) uniaxiais e (b) biaxiais.*

O aparato experimental para a conoscopia é esquematizado na *figura 6.2*. A fonte de luz é um laser de He-Ne. O feixe é polarizado e focalizado por uma lente para formar um cone de luz. Após ser focalizada, a luz incide no cristal, que está imerso em uma cuba com um óleo casador de índices de refração, para evitar o desvio do feixe ao entrar no cristal. Por fim, o feixe que emerge do cristal passa por um analisador que está girado 90° com relação ao polarizador de entrada. O cristal é fixado em um conjunto de goniômetros que permiti o seu movimento e a medida dos ângulos entre os eixos ópticos e destes com as faces naturais do cristal.

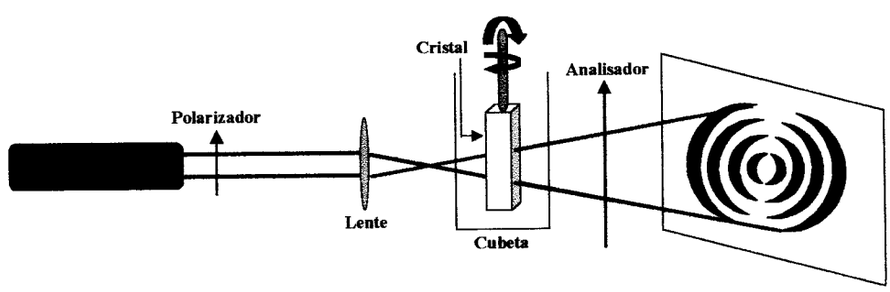



*Figura 6.2 – Montagem experimental da técnica de conoscopia. Após percorrer o cristal, o cone de luz passa pelo analisador que está cruzado em relação ao primeiro polarizador, revelando o padrão de polarização.*

Como foi visto no capítulo 4, o ângulo entre os eixos ópticos pode ser calculado a partir dos índices de refração do cristal. Nos cristais biaxiais negativos, que é o caso da treonina e da lisina, a bissetriz do ângulo V é o eixo x e o valor do ângulo pode ser obtido por,

$$cos^2 V_x = \frac{n_z^2\left(n_y^2 - n_x^2\right)}{n_z^2\left(n_z^2 - n_x^2\right)} \tag{6.1}$$

Os valores de $2V_x$ dos cristais de treonina e lisina para um comprimento de onda de 632 nm estão relacionados na *tabela 6.1*.

| Cristal | Ângulo 2V (Experimental) |
|---|---|
| L-Treonina | 39° |
| L-Lisina | 79° |

*Tabela 6.1 – Ângulo entre os eixos ópticos para os cristais de L-treonina e L-lisina.*

Na figura abaixo relacionamos as direções dos eixos principais com as faces naturais dos cristais de treonina e lisina.

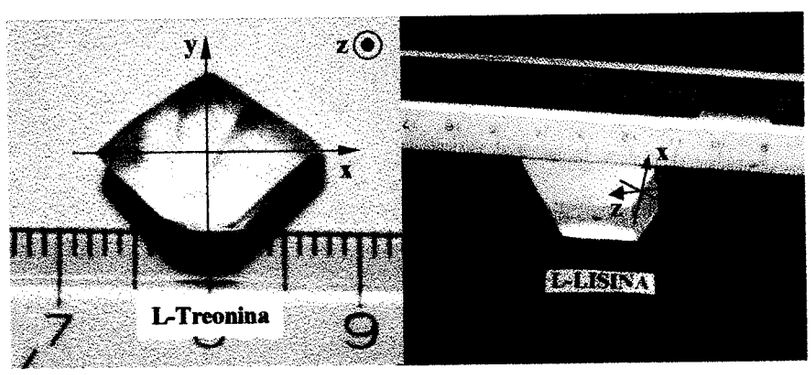



*Figura 6.3 – Relação entre os eixos principais, x, y e z, e as faces naturais dos cristais de treonina e lisina.*

## 6.2 – Corte

Uma vez determinadas as direções dos eixos dielétricos, o cristal já pode ser cortado nas direções convenientes para uma determinada medida ou aplicação. O corte por fio diamantado é mais indicado do que por disco diamantado, pois este vibra bastante, podendo ocasionar trincas no cristal e até mesmo a sua fragmentação. Usamos uma máquina de corte da Logitech, modelo 15 Saw, que permite tanto o uso de fio como de disco. O cristal é colado em uma base de grafite fixada num goniômetro com 3 eixos que permite uma boa orientação do corte.

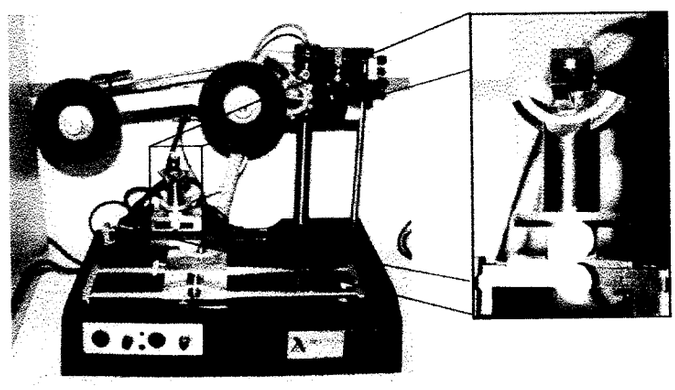


*Figura 6.4 – Máquina de corte por fio diamantado. No destaque, o cristal é preso a um conjunto de goniômetros que permitem a orientação do corte.*

Durante o processo é importante não exercer uma pressão excessiva do fio sobre o cristal e manter uma lubrificação constante para evitar um aquecimento local que pode provocar trincas por choque térmicos. A escolha do lubrificante a ser usado vai depender das características químicas do material a ser cortado, para evitar uma possível

degradação química do cristal pelo lubrificante. Via de regra pode-se usar um óleo mineral puro. No corte da treonina e da lisina, usamos Nujol.

## 6.3 – Desbaste e Polimento

Essa é a etapa que exige mais cuidados quanto ao ambiente de trabalho. Como os cristais que são tratados aqui são higroscópios, o ideal é fazer o seu processamento em uma sala seca, onde a umidade relativa do ar seja menor que 35 % [1]. No nosso caso, os problemas ocasionados pela falta de uma sala nessas condições não foram relevantes. Mesmo assim, deve-se tomar alguns cuidados, como o uso de luvas de látex no manuseio do cristal para evitar que a umidade e gordura da mão contaminem-no. No polimento é necessário ainda o uso de máscara, que pode cirúrgica ou de pintor, para evitar que se expire diretamente sobre o cristal.

Devido a baixa dureza dos cristais de aminoácidos, a limpeza do ambiente de trabalho é muito importante, uma vez que basta uma pequena partícula para desgastar o cristal e comprometer o polimento, riscando a superfície trabalhada. Também para evitar riscos, deve-se fazer um chanfro em todos os cantos do cristal. Isso evita que pedaços dele se soltem durante o desbaste ou polimento, riscando a superfície [2]. A *tabela 6.2* traz os valores de dureza de alguns cristais de aminoácidos e de KDP [3]. As medidas de dureza dos cristais de treonina e lisina foram realizadas em um microdurômetro Carl-Zeiss, modelo mhp 160.

| Cristal | Dureza (HV) |
|---|---|
| L-alanina | 120 |
| L-treonina | 59 |
| L-lisina•HCl | 61 |
| KDP | 84 |

*Tabela 6.2 – Dureza de alguns cristais de aminoácidos e de KDP.*

No desbaste usamos tanto lixas de diversas granulações, com Nujol como lubrificante, quanto matriz plana de vidro com SiC, também em diversas granulações, com Nujol como veículo de suspensão. Os melhores resultados foram obtidos usando lixas numa sequência de granulação que se inicia em 600, para um desbaste mais grosseiro, passando para lixa 1200, que já dá um acabamento mais fino, e por fim usa-se lixa 2000 que dá um bom acabamento na superfície. A passagem de uma lixa para outra só é feita quando toda a superfície está homogênea, tendo o cuidado de se limpar bem o cristal com um lenço de papel macio ou algodão com um pouco de acetona ou álcool etílico PA. Essa limpeza é importante para evitar a contaminação da lixa mais fina por um abrasivo mais grosso.

Para manter a planicidade das superfícies, assim com o paralelismo e a ortogonalidade entre elas, usamos bases circulares de aço inox com diversos perfis onde o cristal é colado. As bases correm dentro de cilindros, também de aço inox, que servem como guias, garantindo a planicidade da superfície e seu paralelismo com relação a superfície da base, como mostra a *figura 6.5*. O desbaste é feito segurando-se apenas no

cilindro externo e mantendo toda a sua face inferior em contato com a lixa, enquanto são feitos movimentos na forma de 8. Esses movimentos garantem que o cristal receberá força em todas as direções, proporcionando um acabamento mais homogêneo. A pressão exercida sobre o cristal é devido ao próprio peso da base, que em geral é suficiente para cristais moles como esse com que trabalhamos.

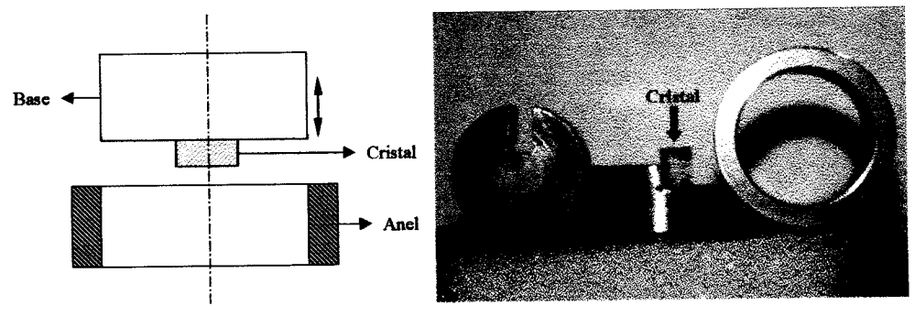



*Figura 6.5 – Bases para o desbaste dos cristais em diversos perfis, permitindo obter faces planas, paralelas e perpendiculares entre si.*

O polimento é executado em duas etapas, uma em matriz de cera de abelha e outra em matriz de pano sobre base de vidro. Aqui não são usadas bases para colar o cristal. O processo é todo feito segurando-se diretamente no cristal, com o uso de luvas, pois a quantidade de material retirada nessa etapa é pequena não se tendo desvios expressivos da planicidade conseguida no desbaste.

A primeira etapa é feita na matriz de cera de abelha onde é colocada uma suspensão de óxido de cério com algumas gotas de etileno glicol PA. São feitos os mesmos movimentos em forma de 8, com o cuidado de não exercer pressão excessiva pois o cristal pode penetrar na cera, danificando a superfície da matriz e ocasionando riscos. O polimento só é considerado terminado quando não mais existem riscos na

superfície. No polimento de lisina, o etileno glicol foi substituído por Nujol, devido à degradação que ele causa no material.

Terminado o polimento com matriz de cera o cristal deve ser cuidadosamente limpo com lenço de papel fino, mas também pode ser usado papel higiênico de boa qualidade, com cuidado para não riscar a superfície. Na etapa final o cristal é polido em uma matriz de pano, usando como abrasivo pó de alumina de 0,05 μm. A alumina é aplicada sobre o pano e em seguida goteja-se metanol PA. O cristal deve fazer movimentos suaves em forma de 8 até que o álcool evapore [1].

Recentemente verificou-se que pode se ter um polimento de boa qualidade usando matriz papel, do tipo usado em impressoras. A matriz é preparada com aplicação de alumina 0,05 μm sobre o papel, estendido em uma base de vidro plana. Em seguida umedece com metanol e espera-se evaporar. O polimento é feito em uma só etapa a seco com movimento em forma de 8 [4].

O tempo de polimento não é determinado uma vez que todos os riscos têm que ser eliminados, mas não pode ser muito longo, pois começam a se formar poros na superfície que dão um aspecto de casca de laranja. Se surgirem esse tipos de defeitos o cristal tem que ser novamente desbastado com lixa 2000 e o polimento refeito.

## 6.4 – Referências

[1] – E. Cardoso, E. Santoni, D. Chinaglia, S.C. Zilio, Rev. de Física Aplicada e Instrumental, V 3, N 1, 64 – 75 (1988).

[2] – E. Cardoso, comunicação privada.

[3] – A. T. Varela, "Crescimento, Processamento e Caracterização de Monocristais de L-Alanina", Fortaleza, 1995. Dissertação de mestrado – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará.

[4] – Lino Misoguti, comunicação privada.



IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

# 7 – Medidas de Óptica Linear e Analise Térmica

*Neste capitulo apresentamos os resultados das medidas ópticas lineares: absorção óptica e medida dos índices de refração nas direções dos eixos principais x, y e z. É apresentada ainda a analise térmica dos cristais por DSC e DTA, que revelam o intervalo de temperatura em que os cristais não sofrem mudanças estruturais.*

## 7.1 – Coeficiente de Absorção

Supondo que quando temos a onda eletromagnética aplicada a um dielétrico, os elétrons desse material oscilam na mesma frequência $\omega$ do campo, a equação de movimento será a dada pela primeira das eqs.(5.13) [1]:

$$\ddot{\mathbf{x}} + 2\gamma\dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2\mathbf{x} = -\frac{e\mathbf{E}}{m} \tag{7.1}$$

onde,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(kz-\omega t)} \tag{7.2}$$

ou seja, a resposta é linear com o campo aplicado. A polarização linear é dada pela eq. (5.15),

$$\mathbf{P} = -\frac{N\left(e^2/m\right)}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma}\mathbf{E} \tag{7.3}$$

Assim, temos a equação da onda para o campo elétrico da forma:

$$\begin{aligned} \nabla^2\mathbf{E} + \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} &= -\mu\frac{\partial^2\mathbf{P}}{\partial t^2} \\ \nabla^2\mathbf{E} &= -\frac{n^2}{c^2}\left(1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon m\left(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma\right)}\right)\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} \end{aligned} \tag{7.4}$$

Aplicando a eq.(7.2) na eq.(7.4), obtém

$$k^2 = \frac{\omega^2 n^2}{c^2}\left(1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon\left(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma\right)}\right) \tag{7.5}$$

Logo, o número de onda $k$ é uma grandeza complexa que pode ser escrita como a soma de uma parte real e outra imaginária, de acordo com:

$$k = k + i\alpha \tag{7.6}$$

Podemos também definir um índice de refração complexo,

$$\mathcal{N} = n + i\kappa \tag{7.7}$$

onde $\kappa$ é o coeficiente de extinção do índice de refração. Dessa maneira, a solução da eq.(7.3) pode se reescrita como,

$$E = E_0 e^{-\alpha z} e^{i(kz-\omega t)} \tag{7.8}$$

O fator $e^{-\alpha z}$ indica que a amplitude decai exponencialmente conforme a onda se propaga no material. Como a energia é proporcional a $|E|^2$, ela decai com $e^{-2\alpha z}$. O termo $2\alpha$ é o coeficiente de absorção do material. Assim, para uma dada intensidade $I_0$ incidente no material teremos:

$$I = e^{-2\alpha z} I_0 \tag{7.9}$$

Resolvendo para $\alpha$,

$$\begin{aligned} \mathrm{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) &= \mathrm{Log}\left(e^{-2\alpha L}\right) \\ \mathrm{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) &= -2\alpha L\left(\mathrm{Log}\left(\exp(1)\right)\right) \\ 2\alpha &= \frac{\mathrm{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)}{L}(2.3026) \end{aligned} \tag{7.10}$$

O termo $\mathrm{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)$ é conhecido como absorbância. Esta é uma grandeza adimensional e é ela que geralmente é medida através de espectrômetros. Já $\alpha$ tem dimensão de comprimento$^{-1}$ e é calculado pela eq.(7.10).

## 7.2 – Absorção Óptica de Cristais de L-Treonina e de L-Lisina•HCl

Foi preparada uma amostra de L-treonina com dimensões 5 x 3 x 5 $mm^3$ e uma de L-lisina com dimensões 13 x 13,3 x 13 $mm^3$ nas direções x, y e z, respectivamente. Os resultados das medidas feitas com um espectrômetro de transformada de Fourier Bomem DA-8 são mostrados abaixo.

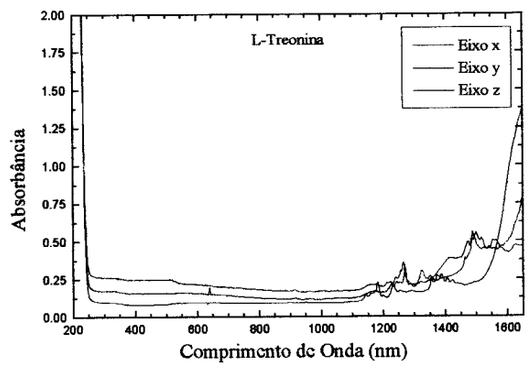



*Figura 7.1 – Gráfico de absorbância por comprimento de onda em um cristal de L-treonina com dimensões 5 x 3 x 5 $mm^3$ nas direções x, y e z, respectivamente.*

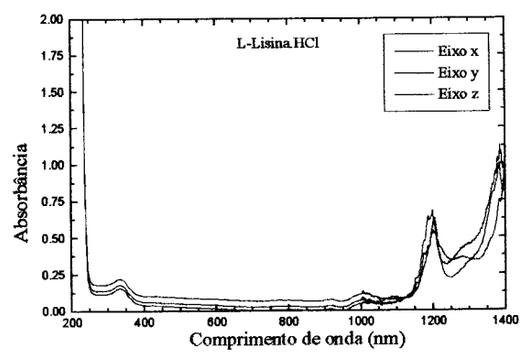



*Figura 7.2 – Gráfico de absorbância por comprimento de onda em um cristal de L-lisina.HCl com dimensões 13 x 13,3 x 13 $mm^3$ nas direções x, y e z, respectivamente.*

Vemos que a janela de transparência dos dois cristais vai de cerca de 1100 até 400 nm, sendo portanto, apropriados para o dobramento de frequência do infravermelho próximo (1064 nm) para o visível (532 nm).

Os picos de absorção na região do ultravioleta são característicos de transições eletrônicas nos átomos das moléculas. Já os picos na região do infravermelho são relacionados a modos vibracionais das moléculas, e são possíveis *overtons* de picos de absorção no infravermelho longínquo.

## 7.3 – Medidas do Índice de Refração de Cristais de L-Treonina e L-Lisina•HCl

O índice de refração de um material é uma das suas propriedades mais importantes para sua caracterização e aplicação em óptica. Existem vários métodos para medir o índice de refração, dentre os quais os mais usados são o de imersão, reflexão total e o de desvio mínimo. Destes o que tem maior precisão é o de desvio mínimo [2]. Usamos um refratômetro comercial da Carl-Zeiss, Pulfrich PR2.

Para fazer a medida é necessária uma amostra na forma de paralelepípedo, com os ângulos entre as faces exatamente iguais a 90°. O refratômetro Pulfrich mede o ângulo em que um feixe de luz, com o comprimento de onda bem conhecido, é desviado ao passar pelo cristal, como indica a *figura 7.3*. O equipamento tem fontes de luz integradas que fornecem algumas linhas do espectro, mas também foram usados lasers de semicondutores nas linhas de 670, 780 e 850 nm e um laser Nd:YAG na linha de

1064 nm. Foram usadas ainda, as linhas do laser de Ar nas medidas feitas no cristal de lisina. Usando a segunda lei de Snell podemos relacionar o ângulo do desvio com o índice de refração do cristal na forma,

$$n(\lambda) = \sqrt{N^2(\lambda) - cos\,\theta(\lambda)\sqrt{N^2(\lambda) - cos^2\,\theta(\lambda)}} \qquad (7.11)$$

onde $n(\lambda)$ é o índice de refração do cristal na direção em que a luz incidente está polarizada, $N(\lambda)$ é o índice de refração do prisma de vidro do equipamento que é bem conhecido. Para compensar o efeito da mudança do índice de refração com a temperatura sobre os resultados obtidos, usamos um fator de correção que é dado no manual do equipamento. O fator de correção vai depender do ângulo medido e do tipo de prisma usado. Assim fazemos a correção das medidas para a temperatura de 20° C usando a equação,

$$n_{20^\circ} = n_m + F_c \times (20 - T_m) \qquad (7.12)$$

onde $n_m$, Fc e $T_m$ são o índice de refração medido, o fator de correção dado no manual e a temperatura da medida, respectivamente.

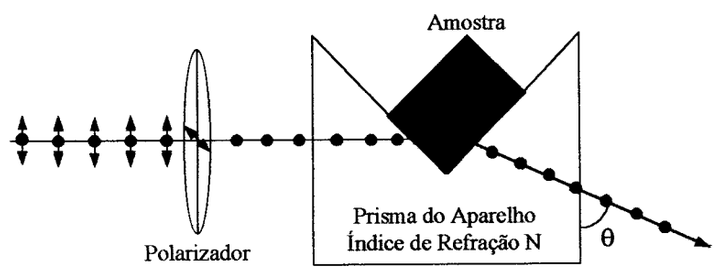



*Figura 7.3 – Esquema da medida do índice de refração usando o método do desvio mínimo.*

Para fazer o ajuste da curva da dispersão do índice de refração usamos a expansão de Sellmeier até segunda ordem. Esta equação se ajusta bem para materiais transparentes na região do visível, que é o caso dos cristais estudados aqui, como foi visto na seção anterior. A equação tem a forma:

$$n^2 = A + \frac{B}{(\lambda^2 + C)} + D\lambda^2 \qquad (7.13)$$

onde A, B, C e D são parâmetros para o ajuste da curva e $\lambda$ é o comprimento de onda.

Abaixo apresentamos os resultados das medidas realizadas nos cristais de L-treonina e L-lisina•HCl, à temperatura de 20° C, e seus respectivos coeficientes de Sellmeier.

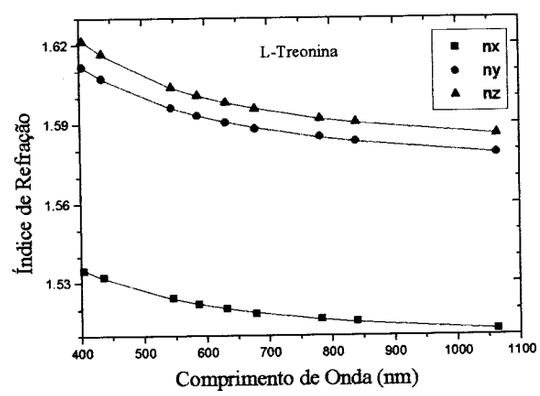



Figura 7.4 – Índice de refração com o comprimento de *onda de cristais de L-treonina.*

| Eixo | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| $n_x$ | 2,2546 | 18562,7 | 32237,8 | $-5,303.10^{-9}$ |
| $n_y$ | 2,3816 | 17901,9 | 19,1 | $-5,292.10^{-9}$ |
| $n_z$ | 2,4139 | 16411,4 | -14921,7 | $-8,272.10^{-9}$ |

*Tabela 7.1 – Coeficientes de Sellmeier para a L-treonina.*

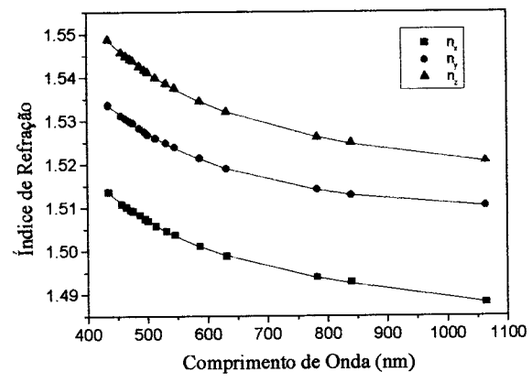



*Figura 7.5 – Índice de refração com o comprimento de onda de cristais de L-lisina•HCl.*

| Eixo | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| $n_x$ | 2,2116 | 14036,7 | -7465,5 | $-1,264.10^{-8}$ |
| $n_y$ | 2,2551 | 21825,4 | 38434,9 | $6,891.10^{-9}$ |
| $n_z$ | 2,2998 | 20707,6 | 18876,8 | $-4766.10^{-9}$ |

*Tabela 7.2 – Coeficientes de Sellmeier para a L-lisina•HCl.*

Os resultados obtidos acima concordam bem para a região do visível, onde se tem muitos pontos experimentais, sendo imprecisos na região do infravermelho, em parte pelo pouco número de pontos experimentais, e também pela dificuldade de fazer uma medida precisa nessa região. Para fazer o ajuste da curva de Sellmeier no infravermelho Misoguti [3] usou o método de medida da birefrigência usando um espectrômetro. Esse método consiste em colocar uma lâmina de um cristal anisotrópico, cortada nas direções dos eixos x, y e z, entre dois polarizadores cruzados de maneira que a polarização da luz que incide no cristal esteja a 45° dos dois eixos da face de incidência. Usando um espectrômetro, para se ter uma fonte de luz que varie continuamente, o que se obtém é um espectro modulado da transmitância, devido ao atraso de fase da onda, ocasionado pelo cristal.

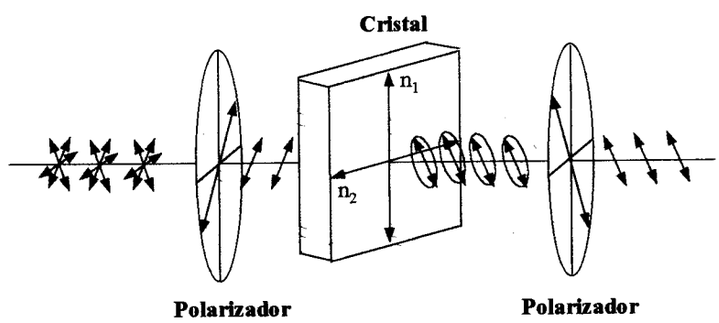



*Figura 7.6 – Arranjo experimental para a medida da birefrigência, $n_1 - n_2$, com o comprimento de onda.*

A distância entre dois picos corresponde a um atraso de fase de $2\pi$. Sabendo que o atraso na fase da onda incidente quando passa por um cristal de largura d é dada por,

$$\delta(\lambda) = \frac{2\pi d(n_1 - n_2)}{\lambda} \tag{7.14}$$

onde $\lambda$ é o comprimento de onda incidente, $n_1$ e $n_2$ são os índices de refração na face do cristal onde a luz está incidindo. Assim a diferença de fase entre dois picos é dada por:

$$\delta(\lambda_1) - \delta(\lambda_2) = 2\pi = 2\pi d\left(\frac{\Delta n_1}{\lambda_1} - \frac{\Delta n_2}{\lambda_2}\right)$$

$$\Delta n_2 = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)\Delta n_1 - \frac{\lambda_2}{d} \qquad (7.15)$$

Onde $\Delta n_i = n_1 - n_2$ para um comprimento de onda $\lambda_i$. Assim, é possível ter um espectro contínuo da birefrigência nas regiões onde não temos muitos pontos experimentais e com isso pode-se fazer um ajuste melhor dos pontos nessa região.

## 7.4 – Analise térmica

Materiais que são propostos para utilização prática, além das propriedades ópticas convenientes, devem ser estáveis termicamente, dentro do intervalo da temperatura de trabalho. Os cristais destinados a aplicações ópticas devem ser capazes de suportar altas temperaturas locais, ocasionadas tanto na fase de preparação, corte, desbaste, como quando irradiados com laser focalizado. Os aminoácidos, quando puros, são estáveis até cerca de 300° C. Entretanto, quando ligado a outras moléculas, o ponto de fusão cai para cerca de 100° C, como é o caso de cristais de L-arginina fosfatada (LAP) [4]. A L-arginina pura tem fusão em 238° C [5] e o LAP tem em aproximadamente 120° C . Mas alguns cristais começam a sofrer degeneração antes do ponto de fusão, como a L-asparagina.$H_2O$ que a cerca de 60° C perde uma água e deixa de ser transparente, ficando completamente branca.

Realizamos duas medidas térmicas na treonina e lisina, o DTA (Differential Thermal Analysis) e o DSC (Differential Scanning Calorimetry), ambos com uma taxa de aquecimento de 10° C/minuto. No DTA, mantém-se um fluxo de calor constante para a amostra e uma referência, que é de um material com as propriedades térmicas bem conhecidas, e mede-se a diferença de temperatura entre os dois. Caso a amostra seja estável no intervalo de temperatura em que se está varrendo, a curva obtida será linear. Se acontecer alguma reação na amostra, que envolva produção ou absorção de calor, será representada na forma de um pico ou um vale no gráfico [6].

No DSC, a amostra e a referência tem sistemas de aquecimento independentes, o que se faz é determinar uma curva de aquecimento e manter à mesma temperatura a amostra e a referência. Quando é necessário injetar mais potência no aquecimento da mostra, para manter o equilíbrio térmico, tem se uma reação endotérmica e quando se tem de aquecer mais a referência a reação é exotérmica, o que é representado por um vale e um pico no gráfico, respectivamente. Na *figura 7.7* temos a representação dos dois sistemas.

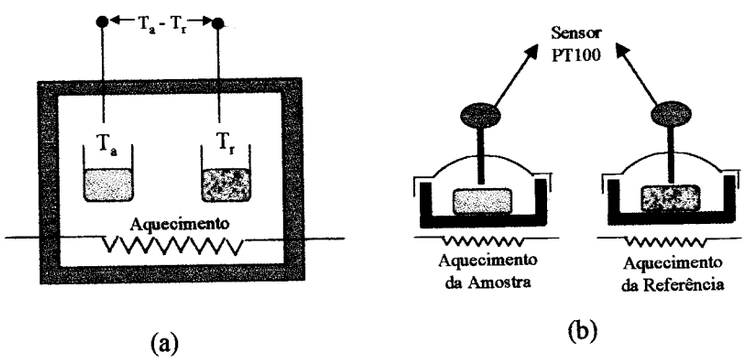



*Figura 7.7 – Aparatos para analise térmica: (a) DTA, a amostra e a referência são submetidos ao mesmo fluxo de calor. (b) DSC, a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura.*

A treonina tem uma boa estabilidade até aproximadamente 250° C, sem que ocorra nenhuma transformação antes da fusão, como pode ser visto nos gráficos do DTA e DSC feitos com amostras do cristal.

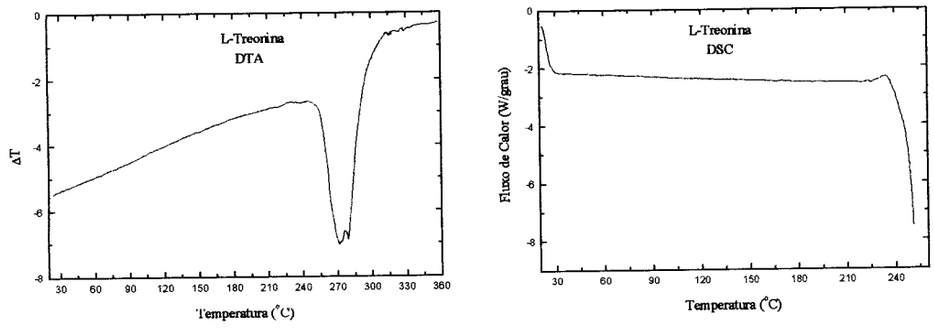



*Figura 7.8 – Resultados de DTA e DSC em L-treonina. Esse cristal é estável termicamente até o ponto de fusão 230° C.*

A L-lisina•HCl não apresenta um espectro tão bem comportado como a treonina. Ela apresenta dois picos, um em 80° C e outro em 195° C, antes do ponto de fusão a 250° C. Esses picos estão relacionados a perda de uma água de cristalização. Quando a primeira água é perdida o cristal fica completamente branco.

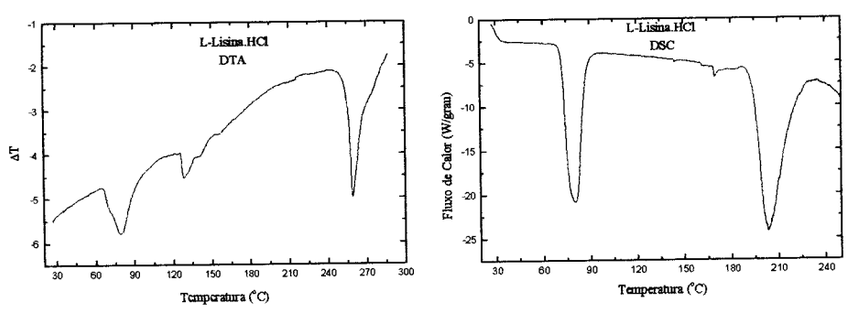



*Figura 7.9 – Resultados de DTA e DSC em L-lisina•HCl. Os dois vales que existem antes da fusão são causados pela perda de duas águas da estrutura.*

## 7.4 – Referências

[1] – G.R. Fowles "Introdution to Modern Optics", segunda edição, Dover 1975.

[2] – E.E. Wahlstrom "Cristalografia Óptica", Edusp 1969.

[3] – L. Misoguti, "Caracterização das Propriedades Ópticas Lineares e Não Lineares de Cristais de L-Alanina, L-Treonina e L-lisina", São Carlos, 1999. Tese de Doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[4] – L.B.O.A. de Moraes. "Crescimento de Cristais Orgânicos e a Avaliação de Suas Qualidades Para Aplicação em Óptica Não Linear". São Carlos, 1998. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[5] – "Handbook of Chemistry and Physics 73RD", Ed. CRC 1992.

[6] – P.K. Gallagher, "Materials Science and Technology, a Comprehensive Treatment", Vol. 2A, Parte I, editora VCH.

# 8 – Medidas de Geração de Segundo Harmônico em Cristais de L-Treonina e L-Lisina•HCl

*Aqui são apresentadas o loci de casamento de fase e as medidas de eficiência relativa da geração de segundo harmônico dos cristais de L-treonina e L-lisina•HCl. A eficiência dos dois cristais é comparada com a de um cristal de KDP, cortado na direção de melhor eficiência, nas mesmas condições experimentais.*

## 8.1 – Medida de Eficiência de Geração de Segundo Harmônico

O primeiro passo para medir a eficiência de geração de segundo harmônico (GSH) é determinar o *loci* de casamento de fase, ou seja, as direções do cristal que satisfazem a condição de $\Delta k = 0$. Uma vez conhecido o *loci* medimos a intensidade da luz gerada em sua extensão e determinamos as direções em que a GSH é mais intensa.

Para se ter acesso a todas direções do cristal, ele foi desbastado e polido na forma de uma esfera. Isso se faz necessário para evitar que a luz seja espalhada pelos cantos do cristal. A forma esférica garante ainda que a incidência seja sempre normal. Com o intuito de diminuir a luz espalhada na interface do cristal ele é mergulhado em óleo casador de índices, que tem o índice de refração próximo ao do cristal. A montagem experimental usada é mostrada na *figura 8.1*.

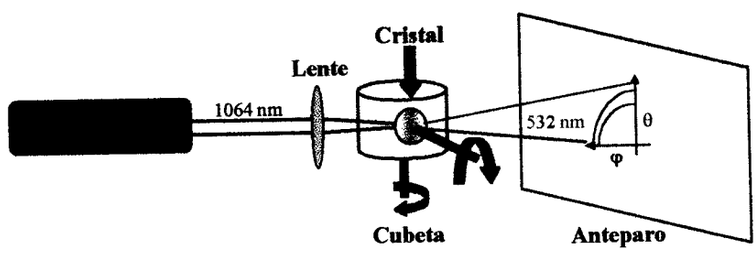



*Figura 8.1 – Montagem experimental para a obtenção do loci de casamento de fase para GSH.*

O aparato experimental consta de uma cubeta que é fixa sobre um goniômetro, e o cristal é fixo em um eixo horizontal, ligado a outro goniômetro, permitindo dois graus de liberdade, $\theta$ e $\varphi$. O sistema é montado de maneira que o cristal fique no foco de uma lente que concentra a intensidade do laser aumentando a quantidade de luz convertida

para $2\omega$. A luz incide em um anteparo onde se acompanha a ocorrência ou não de GSH, enquanto se varia os ângulos $\theta$ e $\varphi$, de incidência do laser.

## 8.2 – Geração de Segundo Harmônico em L-Treonina

Nas medidas de GSH usamos um laser Nd:YAG, Q-switched e mode locked em 100 Hz, 100 ps de largura com uma potência média de 500 mW, operando em 1064 nm. Logo, o segundo harmônico tem $\lambda = 532$ nm. A *tabela 8.1* mostra os valores calculados a partir da equação de Sellmeier, eq. (7.12), para a onda fundamental e harmônica.

| Índice | $\lambda = 1064$ nm | $\lambda = 532$ nm |
|---|---|---|
| $n_x$ | 1,512 | 1,5249 |
| $n_y$ | 1,5788 | 1,5972 |
| $n_z$ | 1,5860 | 1,6052 |

*Tabela 8.1 – Índices de refração da onda fundamental e harmônica.*

Usando os valores apresentados na tabela acima e as condições da *tabela 5.2* verificamos que a treonina pertence à classe 9 de Hobden [1]. Devido à proximidade dos índices de refração $n_y$ e $n_z$ o *loci* da treonina se assemelha muito ao de um cristal uniaxial, sendo que o eixo x faz o papel do eixo óptico. O *loci* da L-treonina é apresentado na *figura 8.2*, na projeção da rede de Wulff, onde $\theta$ e $\phi$ são os ângulos polar e azimutal com relação ao eixo z. Nessa medida foi usada uma amostra esférica de cerca 0,5 cm de diâmetro.

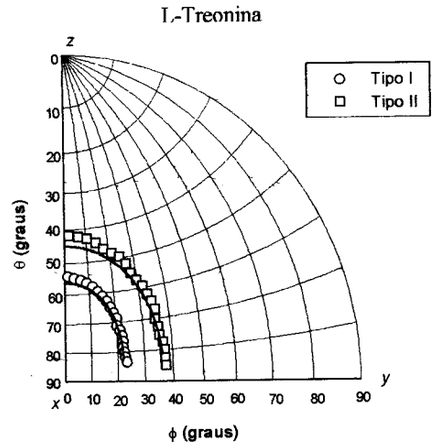



*Figura 8.2 – Loci de casamento de fase tipo I e II para GSH em cristais de L-treonina.*

As curvas em vermelho são o *loci* previsto, a partir das intersecções das superfícies de velocidade para a onda fundamental e harmônica. Percebemos que os resultados têm boa concordância.

Com a mesma montagem usada para a determinação do *loci* de casamento de fase, substituindo o anteparo por um detector, medimos a intensidade relativa de GSH ao longo do loci tipo I e tipo II. O valor da não linearidade efetiva para GSH para os dois tipos, $d_{eff}$, de um cristal ortorrômbico negativo é dado por [2]:

$$d_{eff}^{(I)} = d_{36}[sen\,2\theta' cos\,2\phi' sen\,\delta(3cos^2\delta - 1) - \operatorname{sen}\theta' \operatorname{sen}2\phi' \cos\delta(3\cos^2\theta' sen^2\delta + 3sen^2\delta - 1)] \tag{8.1}$$

$$d_{eff}^{(II)} = d_{36}[sen\,2\theta' cos\,2\phi' cos\,\delta(3sen^2\delta - 1) - \operatorname{sen}\theta' \operatorname{sen}2\phi' sen\,\delta(3\cos^2\theta' cos^2\delta + 3sen^2\delta - 1)] \tag{8.2}$$

onde $\theta'$ e $\phi'$ são os ângulos polares e azimutal, com relação ao eixo x, e $\delta$ é o ângulo entre o campo elétrico **E** e o deslocamento elétrico **D**, que é dado por[2]:

$$cotg(\delta) = \frac{cotg(V_z)sen^2\theta + sen^2\phi - cos^2\theta cos^2\phi}{cos\theta\, sen 2\phi} \tag{8.3}$$

Na *figura 8.3* apresentamos o resultado dessas medidas.

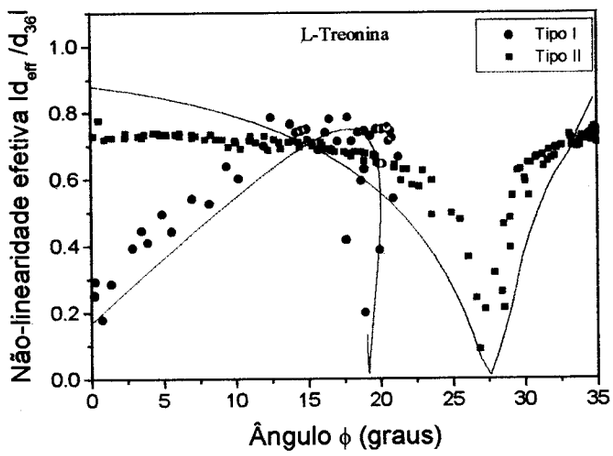



*Figura 8.3 – Eficiência de GSH relativa da l-treonina.*

A partir das medidas apresentadas chegou-se à direção de máxima eficiência de GSH para $\lambda$ = 1064 nm como sendo: $\theta_{max}$ = 38° e $\phi_{max}$ = 90°. Para medir a eficiência absoluta, cortamos um cristal na direção de máxima eficiência e comparamos a intensidade gerada com a de um cristal de KDP nas mesmas condições. Fazendo isso chegamos a uma eficiência para a l-treonina igual a do KDP.

## 8.3 – Geração de Segundo Harmônico em L-Lisina•HCl

Nas medidas de GSH em cristais de lisina foi usado o mesmo procedimento das medidas da treonina. A tabela abaixo mostra os valores calculados para os índices de refração da onda fundamental e harmônica.

| Índice | $\lambda$ = 1064 nm | $\lambda$ = 532 nm |
|---|---|---|
| $n_x$ | 1,4882 | 1,5042 |
| $n_y$ | 1,5105 | 1,5248 |
| $n_z$ | 1,5208 | 1,5385 |

*Tabela 8.2 – Índices de refração da onda fundamental e harmônica.*

Verificando as condições da tabela 5.2 constatamos que a lisina pertence à classe 10 de Hobden [1]. Para determinar o seu *loci* foi preparada uma amostra esférica, com cerca de 1 cm de diâmetro, e o laser nas mesmas condições citadas para a treonina. O resultado é apresentado na *figura 8.4*.

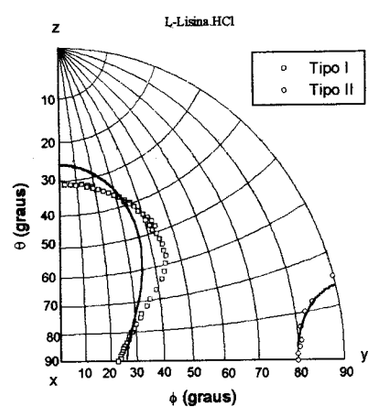



*Figura 8.4 – Loci de casamento de fase tipo I e II para GSH em cristais de L-lisina.HCl.*

Calculamos também o *loci* do casamento de fase usando os resultados para o índice de refração da *tabela 8.2*. A curva calculada é apresentada em vermelho na figura acima, onde vemos que ele não concorda tão bem com os resultados

experimentais. Esse desvio pode ser devido uma estimativa errada do ângulo δ, entre **E** e **D**.

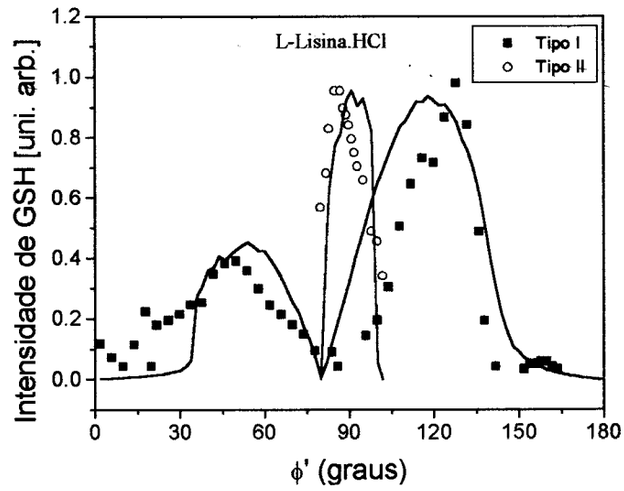



*Figura 8.5 - Eficiência de GSH relativa da L-lisina.HCl.*

Foi feita a medida da eficiência de GSH ao longo do loci, *figura 8.5*, e encontramos para a direção de máxima eficiência: $\theta'_{max} = \pm 56°$ e $\phi'_{max} = \pm 128°$. A medida de eficiência absoluta indicou que a L-lisina•HCl é quatro vezes mais eficiente que o KDP, nas mesmas condições experimentais, mas medidas mais apuradas serão necessárias no futuro.

## 8.4 – Referências


[1] – M.V. Hobden, J. of Appl. Phys. V 38, N 11, 4365-4372 (1967).

[2] – V.G. Dmitnev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals", Springer Series on Optical Sciences, V 64, (1997).

# 9 – Conclusões

*Neste capítulo apresentamos as conclusões finais deste trabalho, seguidas de sugestões para trabalhos futuros que visam concluir o estudo óptico dos cristais de aminoácidos.*

Neste trabalho apresentamos os resultados do crescimento e das medidas das propriedades ópticas, lineares e não lineares, dos cristais de L-treonina e L-lisina monohidroclorada dihidratada. A importância desse estudo deve-se ao fato que os cristais de aminoácidos formarem uma classe de cristais orgânicos com potencial para serem usados em dispositivos ópticos, baseados em fenômenos não lineares, e que não tem suas propriedades ópticas completamente estabelecidas.

Na primeira fase do trabalho foi feito o crescimento dos cristais. Como os cristais de treonina crescem em forma de agulhas, foi necessário aumentar a sua área transversal para compensar a velocidade de crescimento mais alta na direção longitudinal, (001). Inicialmente fizemos crescimentos repetidos usando como semente uma amostra do cristal crescido no ciclo anterior, porem esse procedimento se mostrou muito lento. Para tentar obter cristais com seção transversal considerável em um tempo menor, fizemos o crescimento entre duas placas, limitando o desenvolvimento do cristal na direção (001). Com isso conseguimos cristais com área transversal de 1 $cm^2$ numa semana, porem, com grande número de defeitos, que eram eliminados em crescimentos seguintes sem obstáculos.

O método que teve uma melhor relação tempo x qualidade do cristal foi o de abaixamento lento da temperatura. Por esse método obtemos bons cristais em um ciclo de cerca de 300 horas. Assim, para obter cristais maiores devemos insistir no crescimento por esse método, fazendo crescimentos repetidos. Já grandes cristais de lisina são facilmente crescidos pelo método de abaixamento lento da temperatura, é necessário, porém, um controle preciso da temperatura da solução, devido à alta solubilidade da lisina em água uma pequena variação da temperatura de equilíbrio pode dissolver o cristal ou fazê-lo crescer muito rápido. Assim comprovamos que é possível

crescer cristais de alta qualidade óptica com volume necessário para serem usados em dispositivos.

Uma vez obtidos os cristais, a fase seguinte foi a preparação de amostras cortadas nas direções dos eixos x, y e z. Tendo as amostras cortadas e polidas nas direções convenientes, determinamos o espectro de absorção dos dois cristais. A partir do espectro temos a região de transparência dos cristais, que vai de 400 a 1100 nm. Com essa região de transparência é possível usar esses cristais como dobradores de frequência na região do infravermelho próximo, gerando luz no visível.

A dispersão dos índices de refração com o comprimento de onda nas três direções foi determinada. Usamos o método do desvio mínimo com um refratômetro comercial. Para completar as linhas disponíveis no aparelho, usamos lasers de semicondutores, laser de argônio e de Nd:YAG, assim podemos medir os índices de refração para vários comprimentos de onda no visível e no infravermelho (1064 nm).

Usamos a expansão de Sellmeier até segunda ordem para ajustar a curva de dispersão, e podemos calcular os valores dos índices de refração para a onda fundamental (1064 nm) e harmônica (532 nm). Comparando os valores obtidos para os índices de refração com as condições da *tabela 5.2*, determinamos a que classes de *loci* à treonina e a lisina pertencem, ou seja, classe 9 e 10, respectivamente.

Após determinarmos o *loci* de casamento de fase experimentalmente e comparando com o previsto a partir dos índices de refração, vimos que os dois coincidem relativamente bem. Posteriormente medimos a eficiência de geração de segundo harmônico seguindo o *loci* e determinamos as direções de maior eficiência de geração para os dois cristais.

Com todos os resultados obtidos, concluímos que os cristais de aminoácidos aqui estudados são materiais com propriedades necessárias para aplicações em dispositivos de óptica não linear, como dobradores de frequência. Inclusive, algumas de suas propriedades são da mesma ordem ou superiores as do KDP e do $LiNbO_3$, como maior eficiência de geração de segundo harmônico, facilidade de crescimento, índice de refração próximo do das fibras ópticas, transparência na região de transmissão óptica, o que diminui perdas por acoplamento óptico e absorção.

Como trabalhos futuros devem ser estudados os cristais de outros aminoácidos que não tiveram suas propriedades ópticas ainda estabelecidas. Além de cristais mistos, formados por dois aminoácidos e fosfatos, nos quais as propriedades não lineares devem ser melhores do que nos cristais simples.