

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

PAULO BORGES

**NÃO LINEARIDADES DE SEGUNDA ORDEM EM CRISTAIS ORGÂNICOS DE
ALANINAS DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO E ALCALINO TERROSO
(Mn, Fe, Ni e Mg).**

**Maceió
2013**

PAULO BORGES

**NÃO LINEARIDADES DE SEGUNDA ORDEM EM CRISTAIS ORGÂNICOS DE
ALANINAS DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO E ALCALINO-TERROSO
(Mn, Fe, Ni e Mg).**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências pelo programa de Pós- Graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius D.Vermelho.

**Maceió
2013**

“Não quero brigar com o mundo, mas se um dia isso acontecer, quero ter forças suficientes para mostrar a ele que o amor existe. Que ele é superior ao ódio e ao rancor, e que não existe vitória sem humildade e paz. Quero poder acreditar que mesmo se hoje eu fracassar, amanhã será outro dia, e se eu não desistir dos meus sonhos e propósitos, talvez obterei êxito e serei plenamente feliz. Que eu nunca deixe minha esperança ser abalada por palavras pessimistas. Quero, um dia, poder dizer às pessoas que nada foi em vão, que o amor existe que vale a pena se doar as amizades e as pessoas, que a vida é bela, que sempre dei o melhor de mim...” E QUE VALEU A PENA!!!

(Mário Quintana)

"Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei".

(Coríntios 13.2)

*“... O Senhor é meu pastor, nada me faltará...” Ainda que eu atravesses o vale escuro,
nada temerei, pois, Deus está comigo.*

*“... A vossa bondade e misericórdia hão de seguir-me por todos os dias de minha
vida.”*

(Trechos do Salmo 23)

Senhor guia-me sabiamente...!

DEDICATÓRIA

Trabalho dedicado ao meu Pai José da Mata de Assis e à minha Mãe Maria de Jesus Borges de Assis por acreditarem nos meus sonhos, incentivando-me a nunca desistir deles.

Dedico também aos meus irmãos: Valdir, Helio e Jairo; aos sobrinhos e parentes sendo estes dos mais diversos: Tios, primos, dentre outros, pelo incentivo, cooperação e apoio dado durante essa jornada, uma vez que os mesmos sempre se mostraram presentes em minha vida, até mesmo quando estes estiveram ou estavam distantes de mim fisicamente.

Agradeço a todos vocês por se fazerem presentes em minha vida e me darem muitas alegrias.

Amo muito todos vocês!

AGRADECIMENTOS

Qualquer trabalho que façamos principalmente um realizado em tantos meses, precisamos indispensavelmente da ajuda de muitos. Assim sendo, torna-se extremamente difícil mencionar todos neste pequeno espaço, logo, àqueles que não virem a citar, fica o meu mais sincero sentimento de gratidão.

Inicialmente quero agradeço a Deus por sua infinita bondade e misericórdia, por me guiar em mais uma etapa de minha vida fortalecendo meu coração, iluminando minha mente e por nunca me abandonar nos momentos difíceis em minha vida.

Agradeço ao meu orientador Marcos V. D. Vermelho, o qual serei eternamente grato pelos seus conselhos, ensinamentos e paciência, por me ajudar a vencer minhas limitações, e principalmente por tornar possível esse trabalho.

Aos Professores, Tiago Mariz, Evandro Gouveia e Fidelis de Moura pelos conselhos e ensinamentos nas disciplinas cursadas durante o período do Mestrado, bem como os Professores, Carlos Jacinto da Silva, Crisógono R. da Silva, Maria Tereza de Araújo, Pedro Valentim dos Santos, Wagner Ferreira da Silva, Kléber Cavalcanti Serra, Eduardo Fonseca e Tonholo pela oportunidade acadêmica de convívio e aprendizado.

Ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e ao Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos pelo apoio institucional e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Capes pela bolsa.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceara, na pessoa do Professor Valder Freire por ter cedido gentilmente as amostras.

Meus mais sinceros agradecimentos e gratidão as minhas grandes amigas Nuccia e Andréa (deafísica) pela receptividade, confiança, companheirismo e atenção dedicada, aos ilustríssimos amigos Baleato, Robenilson, José Maria , Pedro Juvencio, Wellington, Manuel, Valdemir Chaves, Job Saraiva, André, Ana, Carlos Henrique.

A todos os colegas do grupo de Fotônica e Fluidos Complexos do IF-UFAL pelo aprendizado e bom convívio diário, ao pessoal da Biblioteca, Secretaria da Pós-Graduação e da limpeza sempre cordiais e dispostos a ajudar.

Agradeço ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão IFMA pelo incentivo a qualificação profissional de seus servidores em particular aos ilustríssimos companheiros de trabalho com os quais tenho muita admiração e consideração em especial, Aristóteles de Almeida Lacerda Neto, Locilha Costa e João Batista Macedo S. Sobrinho (batistinha), pelo apoio, dedicação, atenção e confiança dedicada durante todos esses anos.

Ao grande; Edson Lira, Adroaldo José grande (Brow), Saulo Pinto, Vinicius, Franklin, André Artiole, Pedro Cantanheide, Francilio, Arlan Matos, minha presada amiga Adma Carla, a minha queria amiga Alcione Lino sempre presentes, ao Jose Airton (Gaguinho), Janilson, José Ribamar Vale, Gleyciane e José Lima Assunção Júnior pessoa da qual tenho muita estima e consideração e ao grupo de Física do IFMA campus Santa Inês- MA.

Ao ilustre amigo Hildecy Cavalcante *in memória*.

Aos meus tios Cordeiro e Raimunda *in memória*.

A todas as pessoas especiais que passaram na minha vida deixando marcas de contribuição significativas para minha formação acadêmica e profissional, em especial as professoras Graça Santana, Teresa Cristina e Isabel Cristina Coelho Vieira

A Todos que ficaram na torcida pelo incentivo dedicado, o meu respeito e mais sinceros sentimentos de gratidão.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se uma classe especial de materiais ópticos de natureza não linear, os cristais orgânicos de alanina, sendo que os mesmos foram ainda pouco estudados sob o ponto de vista da óptica não linear. Os cristais orgânicos foram escolhidos porque estudos prévios indicam que há possibilidades de alta não linearidade óptica de segunda ordem destes materiais como por exemplo o efeito de geração de segundo harmônico, além de manifestarem boa transparência para determinadas regiões do espectro eletromagnético. Adicionalmente esses materiais manifestam propriedades ópticas de casamento de fase e birrefringência, despertando assim o interesse na produção de dispositivos ópticos com maior eficiência na modulação da luz. As propriedades ópticas lineares de absorção dos compostos orgânicos de cristais de alanina dopados com metais de transição e alcalino terroso (Mn, Fe, Ni, Mg) foram verificadas em diferentes regiões do espectro eletromagnético sendo elas as regiões do visível, ultravioleta e infravermelho. Ao utilizar a técnica de luminescência com uma fonte de laser do tipo Nd-YAG pulsado, observamos alguns espectros relacionados ao processo de geração de segundo harmônico na região de 532 nm.

Palavra – chave: Óptica não linear. Geração de segundo harmônico. Casamento de fase.

ABSTRACT

In this work, a class of optical materials for nonlinear crystals organic alanine which they have been less studied from the point of view of nonlinear optical. The organic crystals were chosen because previous studies indicate that there is no possibility of high second order nonlinear optical materials such as for example the effect of second harmonic generation, and having indicia which show good transparency to particular regions of the electromagnetic spectrum. Additionally properties these materials exhibit optical birefringence phase matching and, thus arousing the interest in the production of optical devices with a higher efficiency light modulation. The linear optical absorption properties of organic compounds alanine crystals doped with transition metals (Mn, Fe, Ni, Mg) were observed in different regions of the electromagnetic spectrum with these being regions of the visible, ultraviolet and infrared. By using the technique of luminescence with a laser source of the type Nd-YAG pulsed spectra observed some process related to the generation of second harmonic in the region of 532 nm.

Keyword: Nonlinear Optics. Sencond Harmonic Generation. Phase Matching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito da dependência não linear da polarização sob a ação de um campo elétrico.(a)-Gráfico ilustrativo da resposta linear do campo e (b)-Gráfico ilustrativo da resposta não linear do campo.	18
Figura 2 - Gráfico Referente à troca de energia entre a onda de Segundo Harmônico e fundamental.....	25
Figura 3 - Imagem do processo de geração de segundo harmônico em um cristal. .	26
Figura 4 - Elipsóide dos índices de refração e polarização dos modos normais para uma dada direção de propagação s.	27
Figura 5 - Fórmula estrutural de aminoácidos.	30
Figura 6 - Fórmula estrutural da alanina.....	31
Figura 7 - Cristais de Alanina.	36
Figura 8 - Cristal de Alanina gerando segundo harmônico.....	36
Figura 9 - Espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050 UV-VIS-NIR, cavidade das amostras.....	37
Figura 10 - Espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050 UV-VIS-NIR.	38
Figura 11 - Laser Nd-Yag pulsado.	38
Figura 12 - Comprimento de onda $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região ultravioleta.....	40
Figura 13 - Comprimento de onda $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região ultravioleta.	41
Figura 14 - Comprimento de onda $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na região ultravioleta.	41
Figura 15 - Comprimento de onda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na região ultravioleta.....	42
Figura 16 - Comprimento de onda $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região visível.	43
Figura 17 - Comprimento de onda $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região visível.	43
Figura 18 - Comprimento de onda $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na região visível.....	44
Figura 19 - Comprimento de onda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na região visível.	44
Figura 20 - Comprimento de onda $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região do infravermelho.....	45
Figura 21 - Comprimento de onda $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região do infravermelho.....	46
Figura 22 - Comprimento de onda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na região do infravermelho.....	47
Figura 23 - Comprimento de onda $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na região do infravermelho.....	48
Figura 24 - Gráfico ilustrativo das relações entre os picos das bandas de absorção para os metais de transição.	49
Figura 25 - Gráfico ilustrativo das relações entre os picos das bandas de absorção para o metal alcalino terroso Magnésio.....	50
Figura 26 - Procedimento experimental para geração de segundo harmônico.	51
Figura 27 - Curva referente ao espectro de geração de segundo harmônico em diferentes concentrações para $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	52
Figura 28 - Curva referente ao espectro de geração de segundo harmônico para o sulfato de Níquel em diferentes concentrações.....	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Óptica Não Linear	15
1.2	Equação de Onda em um meio transparente	17
1.3	Polarização	19
1.3.1	Resposta Linear de Polarização	19
1.3.2	Resposta Não Linear de Polarização	20
1.4	Geração de Segundo Harmônico	23
2	COMPOSTOS ORGÂNICOS	28
2.1	Aminoácidos	29
2.1.1	Alanina	30
2.1.2	Estrutura da Alanina	31
2.2	Amostras	32
2.2.1	Cloreto de Manganês - $MnCl_2$ (II)	32
2.2.2	Cloreto Ferroso - $FeCl_2$ (II)	32
2.2.3	Sulfato de Níquel - $NiSO_4$	33
2.2.4	Sulfato de Magnésio - $MgSO_4$	34
2.2.5	Os Cristais de Alanina	36
2.3	Processos de Caracterização Óptica	37
2.3.1	Equipamentos utilizados	38
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1	Medidas de Espectroscopia UV-VIS-NIR	39
3.1.1	Procedimentos experimentais para as Amostras	39
3.2	Absorção de compostos de Alanina dopada com metais de transição	40
3.2.1	Região Ultravioleta	40
3.2.2	Região Visível	42
3.2.3	Região do Infravermelho	45
3.3	Dados referentes ao Processo de Geração de Segundo Harmônico	50
3.3.1	Aparato experimental	51
3.3.2	Dados Experimentais	52
4	CONCLUSÕES	54

4.1	Propostas para Futuros Trabalhos	56
	REFERÊNCIAS	57
	APÊNDICE	60

1 INTRODUÇÃO

A interação da radiação com a matéria é uma poderosa ferramenta de investigação [1, 2]. Técnicas utilizando íons terras raras como marcadores tem sido amplamente investigadas [2]. A análise de fluorescência é uma das técnicas mais importantes na biologia e da biomedicina, devido ao seu modo não-invasivo e de alta sensibilidade. De um modo geral, uma sonda de biomolécula é enxertada com determinados marcadores para gerar um sinal de fluorescência detectável. Como um pré-requisito para a bio-análises, nem a bioatividade da sonda hospedeiro nem a propriedade óptica do marcador é danificada, quando a biomolécula é rotulado com marcador fluorescente [3]. Os marcadores são investigados quando eles estão realizando funções biológicas. Vários instrumentos, como microscópio de fluorescência, leitor de placas, e biochip scanner apoiam as investigações para fins qualitativa/quantitativa. Estes processos são convenientes quando resolução espacial das medidas não precisam ser levadas em consideração. Apesar dos íons terras raras apresentarem bandas de emissões relativamente estreitas e definidas, todos os procesos ópticos envolvidas na sua geração não dependem tão fortemente da intensidade da radiação incidentes como processos ópticos não-lineares.

O aminoácidos como elementos de formação de proteínas oferece um alto grau de biocompatibilidade, principalmente se comparado a marcadores biológicos baseados em elementos terras raras. Sendo assim, a possibilidade da utilização desses cristais como marcadores biológicos tem um grande apelo científico e tecnológico. Aliada a isto, a espectroscopia não linear tem alguns fatores que a tornam mais eficiente do que a espectroscopia por fluorescência de terras raras. Dentre elas podemos ressaltar o alto grau de seletividade devido sua dependência com a intensidade de bombeamento, o alto grau de seletividade de diferentes processos não lineares pelo comprimento de onda de bombeamento. Podemos citar processos de somas e diferenças de frequências, gerações de harmônicos, etc.

Os cristais orgânicos tem susceptibilidades não linear comparáveis com os cristais inorgânicos [4]. Dentre os cristais orgânicos para aplicações em óptica não linear, os aminoácidos tem propriedades específicas de grande interesse, tais como, quiralidade molecular devido a estrutura molecular desprovida de centro; uma larga janela de transparência óptica estendendo do ultra-violeta até a região visível

ocasionada pela ausência de fortes ligações químicas conjugadas; a distribuição de cargas na molécula neutra de natureza zwitterionica favorece a dureza do material.

Neste trabalho, investigamos as propriedades ópticas não lineares de cristais de alaninas dopados com metais de transição e alcalino-terroso observando o efeito desses na eficiência de Geração de Segundo Harmônico. Inicialmente, no capítulo 1, serão apresentados os conceitos básicos de óptica não linear que serão fundamentais para o entendimento da caracterização dos cristais orgânicos. No capítulo 2 serão abordados conceitos relativos aos aminoácidos, em particular da alanina e sua estrutura, bem como dos dopantes a base de cloretos e sulfatos com metais de transição (Mn, Fe, Ni) e alcalino-terroso (Mg). O capítulo 3 será dedicado a apresentação dos procedimentos experimentais através dos quais, investigamos as propriedades ópticas de absorção e Geração de Segundo Harmônico. O capítulo 4 será dedicado as considerações finais a respeito dos resultados experimentais dos cristais orgânicos de alanina e as possíveis propostas para trabalhos futuros.

Na seção a seguir descreveremos alguns conceitos relativos a óptica não linear que serão relevantes para a apresentação deste trabalho.

1.1 Óptica Não Linear

A não linearidade na óptica está relacionada a fenômenos que surgem em função das propriedades de um meio devido a sua interação com radiação eletromagnética intensa, e seus efeitos são percebidos sobre a polarização dielétrica deste [5, 6]. Por meio desta resposta a interação desses campos elétricos intensos são responsáveis pelo surgimento de novos comprimentos de onda. Logo, torna-se importante ressaltar que os efeitos não lineares não são comuns de serem observados em nosso dia-a-dia. A sua observação só se tornou possível após a invenção do laser. Peculiaridades destas fontes de radiação, tais como, monocromaticidade e altas intensidades são os fatores preponderantes para observação de efeitos ópticos não lineares [1, 7].

Um dos principais processos de natureza não linear de segunda ordem é a Geração de Segundo Harmônico, considerado o marco referencial da óptica não

linear, a partir do qual vários outros efeitos ópticos não lineares passaram a ser investigados, dentre os quais destacamos os efeitos de geração de soma e diferença de frequências, absorção multifotônica, misturas de ondas e processos de amplificação óptica paramétrica [5, 8]. Dentre as principais características de materiais candidatos a processos não lineares de ordem par está a simetria de inversão. Esta característica é geralmente observada em cristais que possuem um arranjo molecular bem definido, denominados birrefringentes e não centrossimétricos [9].

No entanto, alguns efeitos de segunda ordem como, por exemplo, Geração de Segundo Harmônico Fotoinduzida e Processo Termoelétrico de Polarização podem ocorrer de forma induzida em meios que não possuem um arranjo molecular bem definido, considerados amorfos, como é o caso dos vidros os quais possuem simetria de inversão macroscópica, sendo considerados centrossimétricos [10, 11]. Nestes casos a assimetria responsável pelo processo de Geração de Segundo Harmônico é induzida por redistribuição iônica no material produzindo um campo elétrico estático interno no interior do meio.

Diferentes classes de materiais em meios (vítreos e cristalinos) vêm sendo investigadas com o intuito de analisar suas propriedades ópticas, e assim, apresentar possíveis respostas de natureza não linear. Além disso, tem-se investido em pesquisas científicas que possam estimular o desenvolvimento de materiais com propriedades ópticas não lineares com maiores eficiências. Esses materiais com características ópticas de alta não linearidade podem ser utilizados para o desenvolvimento de dispositivos ópticos e fotônicos como, por exemplo, as chaves ópticas, os sensores e os lasers com aplicações na medicina e nas telecomunicações.

Na seção seguinte apresentaremos os fundamentos da formulação da óptica não linear.

1.2 Equação de Onda em um meio transparente

Fenômenos ópticos, assim como todos os eletromagnéticos, são governados pelas equações de Maxwell [12-15]. No sistema internacional de unidades as equações governando as amplitudes dos campos elétrico \vec{E} e magnético \vec{H} em um dado ponto do espaço são dadas por:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.4)$$

onde \vec{D} e \vec{B} representam as densidades de fluxo elétrico e magnético, respectivamente. Estes fluxos estão relacionados com as amplitudes dos campos pelas seguintes relações constitutivas:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (1.6)$$

Para meios não magnéticos, com ausência de cargas externas, e sem correntes aplicadas assume-se $\vec{M} = \rho_f = \vec{J} = 0$. A partir das equações de Maxwell é possível obter a equação da onda.

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.7)$$

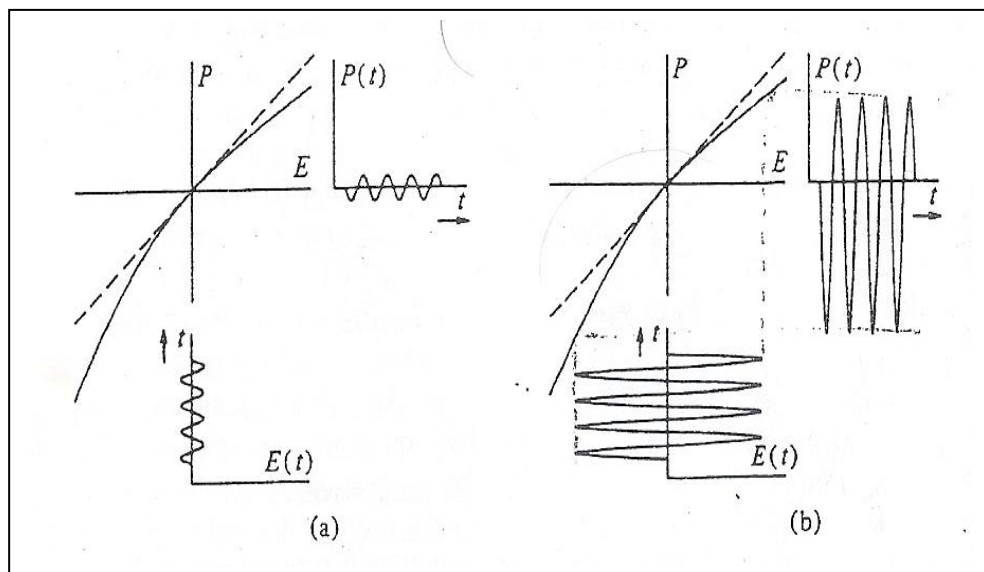
$\vec{P}(\vec{r}, t)$ corresponde ao momento de dipolo elétrico por unidade de volume. Esta resposta do meio é proporcional a amplitude do campo incidente. Os campos elétricos encontrados na prática estão com valores na faixa de 10^8 V/m, em geral, muitas formas de matéria apresenta rigidez dielétrica para campos acima desses valores. Nesta faixa de amplitude de campo a resposta da polarização com o campo elétrico é linear, conforme mostrado na figura 1(a). Para campos mais intensos,

conforme ilustrado na figura 1(b) a polarização apresenta comportamento não linear. Implicações qualitativas importantes dessa relação entre \vec{P} e \vec{E} permitem formalizar esses efeitos não lineares. Podemos representar a α -ésima componente cartesiana do momento de dipolo por unidade de volume, $\vec{P}_\alpha(\vec{r}, t)$, em função de três componentes cartesianos do campo elétrico, $\vec{E}_\beta(\vec{r}, t)$, onde α e β representam as coordenadas x, y, e z, por uma série de Taylor:

$$\begin{aligned} \vec{P}_\alpha(\vec{r}, t) = & P_\alpha^{(0)} + \sum_\beta \left(\frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \right)_0 E_\beta + \frac{1}{2!} \sum_{\beta\gamma} \left(\frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma} \right)_0 E_\beta E_\gamma + \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{\beta\gamma\delta} \left(\frac{\partial^3 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma \partial E_\delta} \right)_0 E_\beta E_\gamma E_\delta + \dots \end{aligned} \quad (1.8)$$

O primeiro termo representa momento de dipolo por unidade de volumes intrinsecos do material presentes com campos elétricos nulos. Os demais são os momentos de dipolos induzidos pela presença de campos elétricos. O segundo termo representa a resposta linear e os demais as respostas não lineares.

Figura 1 - Efeito da dependência não linear da polarização sob a ação de um campo elétrico.(a)-Gráfico ilustrativo da resposta linear do campo e (b)-Gráfico ilustrativo da resposta não linear do campo.



Fonte: P.N.Butcher e D.Cotter.

Assim, o momento de dipolo elétrico por unidade de volume (polarização) induzido pelo campo elétrico pode ser representado de maneira sucinta através do seguinte formalismo matemático no domínio do tempo,

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t) + \dots + \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) + \dots \quad (1.9)$$

Neste formalismo matemático estamos levando em consideração que a resposta de polarização do meio mediante a ação do campo é local. No entanto, o meio pode responder não localmente, tendo em vista que outros pontos do material podem influenciar no processo de polarização [16, 17]. Na seção (1.3.1) há uma discussão sobre o primeiro termo da equação (1.9) o qual se refere à polarização linear e em seguida, na seção (1.3.2) abordará-se também sobre o segundo termo o qual se refere a polarização não linear, esses dois termos são relevantes para o escopo deste trabalho.

A óptica linear fornece uma descrição completa de interação luz-matéria só no limite das fontes de radiação fracas. Quando consideramos as fontes de radiação mais intensas, a fenomenologia da interação luz-matéria é muito mais complexo e interessante. Inteiramente novas classes de processos relacionados com os efeitos da não linearidade na interação, pode ser observada experimentalmente. Portanto, as novas ferramentas teóricas têm de ser introduzidas, a fim de explicar esses fenômenos. A seguir apresentaremos de forma sucinta parte deste formalismo para dar suporte aos trabalhos apresentados a seguir.

1.3 Polarização

1.3.1 Resposta Linear de Polarização

Para a representação da Polarização tendo em vista que $P^1(t)$ representa a polarização Linear em função da ação do campo $E^1(t)$, podemos expressá-la da seguinte forma,

$$\mathbf{P}^1(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \mathbf{R}^1(\tau) \cdot \mathbf{E}(t - \tau) \quad (1.10)$$

Tendo em vista que na expressão (1.10) o termo $\mathbf{R}^1(t)$ representa um tensor de segunda ordem, o qual leva em consideração a resposta do meio, tal que os

termos t e τ levam em consideração que o meio pode não responder de forma imediata a ação do campo e que a polarização em um determinado tempo em um ponto pode corresponder à soma de todos os tempos anteriores, obedecendo assim o Princípio da Causalidade [16, 17].

Entretanto, a resposta do meio em relação ao campo elétrico aplicado em uma dada direção x não implica dizer que este campo induzirá um processo de polarização apenas nesta direção. No entanto, a expressão (1.10) pode ser reescrita em termos de coordenadas cartesianas x , y e z [14, 15], sendo:

$$P_{\alpha}^1(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau R_{\alpha\sigma}^1(\tau) E_{\sigma}(t - \tau) \quad (1.11)$$

de modo que, as variáveis α e σ assumem os valores das coordenadas x , y e z .

A expressão (1.11) pode ainda ser reescrita considerando que o campo elétrico aplicado em uma dada direção pode provocar à indução de um processo de polarização em outras direções, assim temos:

$$P_x^1(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau [R_{xx}^1(\tau) E_x(t - \tau) + R_{xy}^1(\tau) E_y(t - \tau) + R_{xz}^1(\tau) E_z(t - \tau)] \quad (1.12)$$

consequentemente de maneira análoga, podemos obter $P_y^1(t)$ e $P_z^1(t)$ para as direções y e z respectivamente.

1.3.2 Resposta Não Linear de Polarização

Aplicando o mesmo argumento utilizado na seção anterior para a polarização linear, temos que a polarização não linear de segunda ordem $\mathbf{P}^2(t)$ pode ser escrita como:

$$\mathbf{P}^2(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_2 \mathbf{R}^2(\tau_1, \tau_2) \mathbf{E}(t - \tau_1) \mathbf{E}(t - \tau_2) \quad (1.13)$$

A expressão (1.13) é a mais geral para a polarização que é quadrática em relação à $\mathbf{E}(t)$. O termo $\mathbf{R}^2(\tau_1, \tau_2)$ representa um tensor de terceira ordem, o qual satisfaz o Princípio da Causalidade e consequentemente deve obedecer à condição de realidade, sendo nulo quando τ_1 e/ou τ_2 for negativo [16, 17].

Diante do formalismo matemático exposto, podemos agora descrever a equação geral da polarização não linear considerando as coordenadas temporais da seguinte maneira:

$$\mathbf{P}^n(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_n \mathbf{R}^n(\tau_1, \tau_n) \mathbf{E}(t - \tau_1) \mathbf{E}(t - \tau_n), \quad (1.14)$$

onde a equação (1.14) demonstra a polarização não linear $\mathbf{P}^n(t)$ escrita em termos do tensor de resposta $\mathbf{R}^n(\tau_1, \tau_n)$ e do campo elétrico em função dos tempos de resposta do meio, $\mathbf{E}(t - \tau_1) \mathbf{E}(t - \tau_n)$.

Os tensores de susceptibilidade surgem quando o campo elétrico é expresso em termos da transformada de Fourier, consistindo assim em uma mudança do domínio temporal do campo para o domínio da frequência, sendo:

$$\mathbf{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \mathbf{E}(\tau) e^{i\omega\tau} \quad (1.15)$$

onde:

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (1.16)$$

Substituindo $\mathbf{E}(\omega)$ por $\mathbf{P}(\omega)$ e $\mathbf{E}(t)$ por $\mathbf{P}(t)$, a polarização nas expressões (1.15) e (1.16) são idênticas, entretanto com a mudança de domínio, substituindo a expressão (1.16) em (1.10) temos:

$$\mathbf{P}^1(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \mathbf{P}^1(\omega) \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \mathbf{R}^1(\tau) \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega(t-\tau)} \quad (1.17)$$

por definição extraímos da expressão (1.17) o tensor de susceptibilidade linear do meio dado por:

$$\chi^1(-\omega_\sigma, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \mathbf{R}^1(\tau) \mathbf{E}(\omega) e^{i\omega\tau} \quad (1.18)$$

Conseqüentemente partindo também da expressão (1.17) obtemos a primeira ordem de polarização, a qual é representada por:

$$\mathbf{P}^1(\omega_\sigma) = \varepsilon_0 \chi^1(-\omega_\sigma, \omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (1.19)$$

Na expressão (1.18) por conveniência o termo $-\omega_\sigma$ é igual ω , de modo que o termo de susceptibilidade linear do meio passar a ser um termo de proporcionalidade entre o campo interagente e a polarização linear do meio.

Procedendo de maneira análoga para o caso da polarização não linear de segunda ordem combinando a expressão (1.16) com (1.13) obtemos a seguinte expressão para a susceptibilidade não linear de segunda ordem:

$$\chi^2(-\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_2 \mathbf{R}^2(\tau_1, \tau_2) e^{i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2)} \quad (1.20)$$

É importante ressaltar que na expressão (1.20), o termo $-\omega_\sigma$ corresponde à soma das frequências ópticas ω_1 e ω_2 sendo a polarização não linear de segunda ordem dada por [16, 17];

$$\mathbf{P}^2(\omega_\sigma) = \varepsilon_0 \chi^2(-\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \quad (1.21)$$

A resposta de polarização pode ser representada de maneira resumida no domínio das frequências da seguinte forma:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 [\chi^1 E_1(\omega_1) + \chi^2 E_1(\omega_1) E_2(\omega_2) + \dots] \quad (1.22)$$

Na expressão (1.22) ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, tendo em vista que o primeiro termo, representa a polarização linear a qual está relacionada com a absorção linear e ao índice de refração, no entanto o segundo termo é responsável pelos efeitos de segunda ordem tais como Geração de soma e diferença de frequência e Geração de segundo harmônico.

As fórmulas para os tensores susceptibilidade revelam uma importante propriedade de permutação-simetria dos componentes do tensor, conforme mostrado por Butcher [16] a susceptibilidade não linear de segunda ordem é dada por:

$$\chi_{\mu\alpha\beta}^2(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \frac{Ne^3}{\varepsilon_0 2\hbar^2} S_T \sum_{abc} \rho_0(a) \left[\frac{r_{ab}^\mu r_{bc}^\alpha r_{ca}^\beta}{(\Omega_{ba} - \omega_1 - \omega_2)(\Omega_{ca} - \omega_2)} \right] \quad (1.23)$$

Onde a operação total de simetrização S_T representa a soma sobre todos os pares de permutação, sendo $\chi_{\mu\alpha\beta}^2(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)$ invariante sob qualquer uma delas

sendo, Ω a frequência de ressonância e ω a frequência com campo. Nesta expressão fica evidente a condição de ressonância para processos envolvendo dois fótons. O termo $(\Omega_{ba} - \omega_1 - \omega_2)$ está relacionado com a condição de casamento de fase que será descrito no item 1.4. Desta forma, para que processos não lineares de segunda ordem sejam eficientes é necessário que ocorra essa condição de ressonância.

Processos de interação da matéria com uma ou mais fontes de intensas de radiação monocromática, um efeito não-linear notável é a mistura de frequências, ou seja, a presença no espectro de saída da radiação de componentes não nulas com frequência correspondente à soma ou diferenças das componentes da frequência de radiação incidente [5, 18, 19]. Este processo é muito intenso quando a radiação de entrada ou as suas combinações estão em ressonância com transições permitidas do material. Dentro da grande família desses fenômenos de mistura de frequências, um processo muito relevante é a geração de harmônicos. Geração harmônica é a produção de radiação de saída com componentes espectrais relevantes em frequências que são os múltiplos inteiros das frequências das fontes de luz monocromática de entrada. Dentre os processos não lineares de geração de harmônicos, a geração de segundo harmônico é o primeiro e mais eficiente, quando as condições são atendidas. Descreveremos essas características de geração de segundo harmônico por meio de um exemplo de propagação dos campos em um meio homogêneo.

1.4 Geração de Segundo Harmônico

Partindo da equação de propagação da onda considerando uma onda plana em que o fluxo de energia é predominantemente ao longo da direção z , de modo que podemos utilizar a aproximação de ondas escalar tomando o Laplaciano como:

$$\nabla^2 = \nabla_i^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.24)$$

e o campo elétrico como:

$$E_i(r, t) = E_i(r) \exp[-i(k_i z - \omega_i t)] \quad (1.25)$$

onde $k_i = 2\pi n_i / \lambda_i$ representa o vetor de onda num meio com índice de refração n_i e ω_i é a frequência angular da onda [12, 13]. Consideramos $i=1$ para frequência fundamental ω e $i=2$ para o segundo harmônico 2ω . Por meio das equações (21) e (22) podemos matematicamente descrever a propagação dessas duas ondas eletromagnéticas em um meio homogêneo pelas equações acopladas [16].

$$\frac{\partial}{\partial z} \hat{E}_{2\omega} = \frac{i2\omega}{2n_{2\omega}c} \left[\frac{1}{2} x^2(-2\omega, \omega, \omega) \hat{E}_{\omega}^2 \right] e^{i\Delta k z} \quad (1.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \hat{E}_{\omega} = \frac{i\omega}{2n_{\omega}c} \left[x^2(-2\omega, \omega, \omega) \hat{E}_{\omega} \hat{E}_{\omega}^2 \right] e^{-i\Delta k z} \quad (1.27)$$

O parâmetro Δk nas expressões (1.26) e (1.27) é o termo de casamento de fase entre a onda de frequência 2ω e a onda de frequência ω , o qual está intimamente relacionado com o índice de refração, de modo que:

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} \quad (1.28)$$

tal que na expressão (1.28) o parâmetro k é definido por $\frac{\omega n}{c}$, assim sendo (1.28) pode ser reescrita como [16, 18]:

$$\Delta k = 2\omega(n_{2\omega} - n_{\omega})/c \quad (1.29)$$

Segundo as equações (1.26) e (1.27) a eficiência do processo de geração de segundo harmônico está relacionada com o valor do casamento de fase. Para Δk não nulo a resposta terá uma periodicidade dependente de seu valor. Para o caso da geração de segundo harmônico em que a condição de casamento de fase é satisfeita, ou seja $\Delta k = 0$. De modo que:

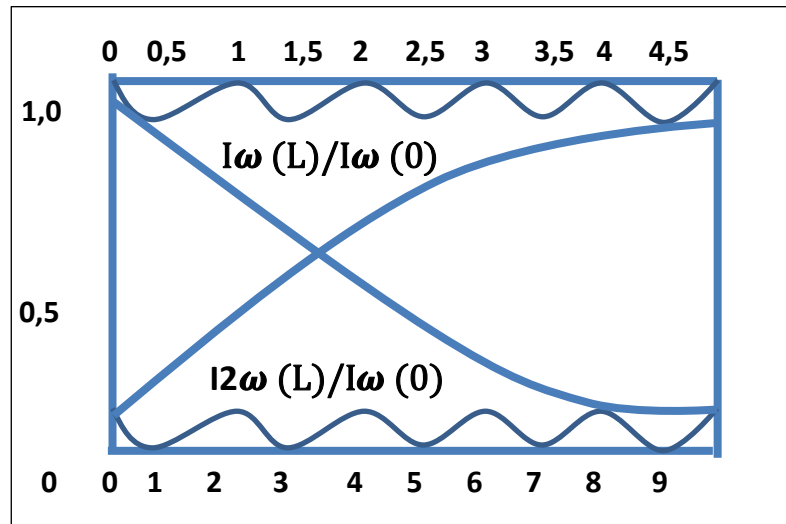
$$k_{2\omega} = 2k_{\omega} \quad (1.30)$$

neste caso as velocidades de fase da onda fundamental bem como a de segundo harmônico são iguais, estando assim, ambas em fase de sincronismo ocorrendo o máximo de transferência de energia da onda fundamental para a onda de segundo harmônico.

Na Figura-2 podemos observar as parcelas normalizadas de intensidades de segundo harmônico e fundamental em relação ao comprimento do meio aqui

definido por em função do comprimento de coerência L para casamento e descasamento de fase [16].

Figura 2 - Gráfico Referente à troca de energia entre a onda de Segundo Harmônico e fundamental.



Fonte: Autor, 2013.

Os padrões espaciais de interferência são definidos como uma função do comprimento de coerência aqui definido pela expressão (1.31).

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} \quad (1.31)$$

na expressão (1.30) podemos observar que o comprimento de coerência é máximo quando o termo Δk tende a zero [18, 19].

Com base na expressão (1.28) a expressão (1.31) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$L_c = \frac{2\pi}{k_{2\omega} - 2k_\omega} \quad (1.32)$$

O comprimento de coerência, aqui definido por L_c representa a máxima medida do cristal que é utilizada na produção do segundo harmônico. Tendo em vista que em circunstâncias normais não pode ser maior do que 10^{-2} cm [19]. Isto porque o índice de refração n^ω aumenta com ω [18, 19]. Assim sendo, o

comprimento de coerência pode ser definido combinando a expressão (1.32) com o termo de $k = \frac{\omega n}{c}$ sendo:

$$L_c = \frac{\pi c}{\omega[n_{2\omega} - n_\omega]} = \frac{\lambda}{2[n_{2\omega} - n_\omega]} \quad (1.33)$$

onde λ na expressão (1.33) representa o comprimento de onda no espaço livre do feixe fundamental.

Na figura 3 temos uma visão do Processo de Geração de Segundo Harmônico.

Figura 3 - Imagem do processo de geração de segundo harmônico em um cristal.



Fonte: <http://www.laserfast.org/laser/pictures.cfm>, 2012.

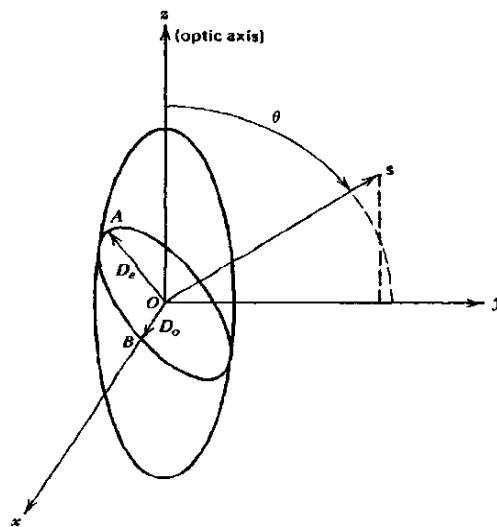
A condição de casamento de fase obtida em meios anisotrópicos é descrita pela propagação de ondas planas em meios anisotrópicos. Este formalismo é amplamente descritos em livros textos [18, 19]. Baseado em considerações de fluxo de energia, é definida uma superfície descrita por um elipsóide descrito pela equação:

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1 \quad (1.34)$$

que descreve uma região de em que casamento de fase poderá ser atingido, figura 4. A simetria óptica dos cristais está diretamente relacionada com sua simetria de

grupo. Em cristais bi-axiais os eixos das coordenadas principais são denominados de tal forma que os três principais índices estão na ordem $n_x < n_y < n_z$. Nesta convenção os eixos ópticos estão contidos no plano xz .

Figura 4 - Elipsóide dos índices de refração e polarização dos modos normais para uma dada direção de propagação s .



Fonte: Adaptado de Yariv, 2008.

A figura considera um cristal uniaxial com índices de refração $n_x = n_y = n_o$ e $n_z = n_e$.

Neste capítulo foram apresentados conceitos fundamentais de óptica não linear que serão utilizados na apresentação nas análises dos resultados experimentais deste trabalho.

2 COMPOSTOS ORGÂNICOS

Os meios materiais se tornaram peças indispensáveis na sociedade tecnológica em que vivemos. No entanto, materiais com propriedades ópticas se tornaram objeto de estudo por apresentar grandes possibilidades de aplicações em diversas áreas dentre as quais destacamos as de telecomunicações, computação óptica, bem como na produção de dispositivos de armazenamento e processamento de informação. Neste trabalho estudamos cristais orgânicos de alanina como materiais ópticos de natureza não-linear.

Estes compostos muito embora relativamente pouco estudados sob o ponto de vista da óptica não linear, foram escolhidos por indicar possibilidades de alta não linearidade óptica e boa transparência para determinadas regiões espectrais [20]. Os compostos orgânicos de modo geral, são moléculas orgânicas que tem grupos funcionais distintos os quais possuem em sua estrutura química átomos de carbono e hidrogênio, podendo ser complementada com outros elementos tais como oxigênio e nitrogênio [21-23]. Materiais orgânicos com propriedades ópticas não-lineares revelaram-se de enorme interesse para cientistas na área da física, química e ciência dos materiais.

O desempenho destes materiais de natureza orgânica no que diz respeito à resposta óptica não linear tem apresentado dados relevantes quando comparados aos respectivos inorgânicos por oferecerem algumas vantagens quando comparadas. Entre elas destacamos [4, 20]:

- Possibilidade de Não-linearidades ópticas elevadas;
- Melhores tempos de resposta;
- Fácil modificação das propriedades moleculares através de métodos de síntese precisos;
- Elevados limiares de dano óptico.

Embora reconhecida as suas características, a conversão desses compostos cristalinos em dispositivos tecnológicos, e conseqüentemente em produtos de mercado, não é uma tarefa fácil “trivial”. No entanto, algumas condições

fundamentais como a não centrossimetria desses cristais, o empacotamento dos cromóforos, que constituem o arranjo estrutural no sólido cristalino, perdas ópticas, tanto por absorção como por dispersão, devem ser consideradas.

Não esquecendo também a estabilidade ambiental e fotoquímica, imprescindível para cumprir normas de segurança e funcionalidade prática. É por estas e muitas outras razões, que os materiais moleculares com propriedades ópticas, são hoje objeto de estudo da comunidade científica.

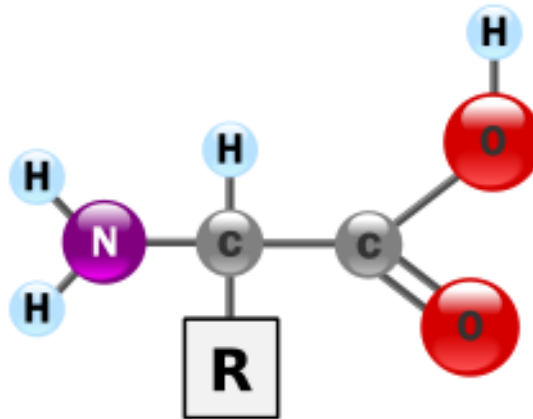
2.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas orgânicas compostas por dois grupos funcionais, um grupo amina ($-\text{NH}_2$) e um grupo carboxila ($-\text{COOH}$). A forma mais importante dos aminoácidos são os alfa-aminoácidos que formam as proteínas. Estes alfa-aminoácidos são constituídos geralmente por um átomo de carbono central chamado carbono alfa, o qual recebe o é denominado quiral [24].

A quiralidade, é a propriedade exibida pelo átomo de carbono central devido ao fato desse átomo de carbono estar ligado a quatro grupos funcionais diferentes, possuindo assim, quatro ligações químicas associadas com radicais comuns a qualquer aminoácido: A primeira ligação é estabelecida com o radical amina ($-\text{NH}_2$), a segunda ligação sendo ocupada pelo radical carboxila ($-\text{COOH}$) a terceira ligação por um radical de hidrogênio ($-\text{H}$) e a quarta ligação feita pelo radical (R), o qual representa um substituinte característico de cada aminoácido.

Conhecer a estrutura dos compostos orgânicos em um contexto amplo ajuda a identificar as substâncias orgânicas e as famílias (grupos funcionais) a que eles pertencem. Assim sendo, com base na Figura 4 podemos observar como os aminoácidos estão estruturados.

Figura 5 - Fórmula estrutural de aminoácidos.



Fonte: Fisiex2013a.blospot.com.

Os aminoácidos podem ser destrógeno (D) ou levógeno (L), definição a qual depende da posição referente aos grupos funcionais aos quais estão submetidos [24], podendo ser classificados de acordo com a polaridade do radical **R** estando divididos em três grupos, sendo:

- Os aminoácidos de radical R apolar, formado basicamente por carbonos e hidrogênios sendo considerados hidrofóbicos, como é o caso, por exemplo, da Alanina e da leucina.
- Os aminoácidos de radical R polar não carregado, o apresenta radical R contendo grupos hidroxilas e amina, sendo também hidrofóbicos como é o caso da glicina e a glutamina por exemplo.
- Os Aminoácidos com radical “R” Polar carregado positivamente como é o caso dos monocarboxílicos: lisina, arginina e negativamente carregados como os dicarboxílicos, um exemplo, o ácido aspártico.

2.1.1 Alanina

A alanina é um dos aminoácidos codificados pelo código genético, sendo portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. É um aminoácido não essencial, tal que os enantiômeros D-alanina e L-alanina ocorrem naturalmente, embora a D-alanina se encontre somente na parede celular de algumas bactérias [4].

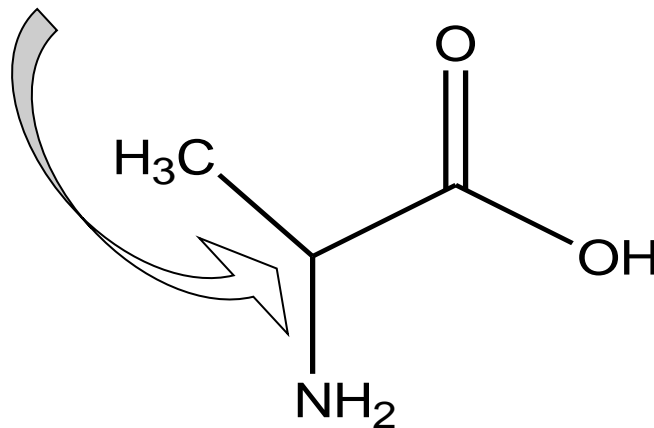
2.1.2 Estrutura da Alanina

A alanina é o nome comum para o **ácido 2-aminopropanóico**. O grupo variável ligado ao carbono α , que distingue um aminoácido de outro, é neste caso um grupo metila. Este grupo confere um carácter hidrofóbico à alanina, classificando-a como aminoácido alifático. Pela mesma razão, é estruturalmente um dos aminoácidos mais simples [4, 20, 24].

Com base na figura 6 podemos visualizar a forma como a Alanina está estruturada.

Figura 6 - Fórmula estrutural da alanina.

Carbono α está indicado pela seta na figura abaixo.



Fonte: Autor, 2013

Neste trabalho utilizamos grupos de cristais de alanina dopados com alcalino-terroso e metais de transição para investigar sua influência na geração de segundo harmônico. A seguir serão dadas algumas características de cada composto. Dois metais de transição foram adicionados aos cristais de alanina a partir de cloretos, enquanto um metal de transição e o alcalino terroso foram adicionados a partir de sulfatos.

2.2 Amostras

2.2.1 Cloreto de Manganês - MnCl_2 (II)

Cloreto de manganês (II) se refere ao tetrahidratado $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que exibe uma geometria molecular octaédrica, este composto pode ser preparado tratando o manganês ou o carbonato de manganês (II) com ácido clorídrico, dependendo se pretende-se obter a forma anidra ou a tehidratada, sendo considerado um sólido polimérico que quando dissolvido em água gera uma solução ligeiramente ácida com pH em torno de 4 [21, 22].

O manganês (do francês *manganèse*) ou manganésio (designação preterida pela sua semelhança química com o *magnésio*) é um elemento químico de símbolo Mn, é um metal cinzento lembrando um pouco o ferro, sendo menos resistente a corrosão que do que o cromo e quando exposto ao ar cobre-se com uma fina camada morrom [22]. Possui número de atômico 25 (25 prótons e 25 elétrons) sendo sua massa atômica é 55u (u = Unidade de Massa Atômica), o Mn é um metal de transição localizado no grupo 7 (VIIB) no quarto período da classificação periódica dos elementos possuindo 2 elétrons de valência com distribuição eletrônica dada por $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^5)$.

Os compostos a base de cloreto de manganês (II) foram inseridos com diferentes concentrações em uma matriz cristalina orgânica de alanina, variando as concentrações entre 1%, 5% e 10% com o intuito de analisar as possíveis mudanças estruturais do composto, tendo como elemento principal o manganês.

2.2.2 Cloreto Ferroso - FeCl_2 (II)

O composto de cloreto de ferro (II) é um composto químico com predomínio de ligações iônicas o qual foi inserido em uma matriz cristalina de natureza orgânica. Esta inserção foi realizada sob diferentes concentrações, sendo uma com 5% e outra com 10% com o intuito de analisar as possíveis mudanças que por ventura venham a surgir em função da modificação estrutural do composto, tendo como elemento principal o ferro.

O ferro do (*latim ferrum*) é um elemento químico de símbolo Fe, possuindo número atômico 26 (26 prótons e 26 elétrons, massa atômica 56u), é um metal de

transição localizado no grupo 8 (VIII B) [22], quarto período da classificação periódica dos elementos possuindo 2 elétrons de valência com distribuição eletrônica dada por $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6)$.

O ferro é considerado um elemento químico bastante reativo e corrói quando exposto ao ar úmido, podendo reagir também com ácidos não oxidantes, com liberação de hidrogênio e formação de sais de ferro(II).

O $FeCl_2$ também conhecido como cloreto ferroso, um composto químico sólido com alto ponto de fusão (1811 K), paramagnético, usualmente obtido como um sólido quase branco. $FeCl_2$ cristaliza-se de soluções aquosas como um sólido esverdeado tetra-hidrato [21, 22].

2.2.3 Sulfato de Níquel - $NiSO_4$

O composto de Sulfato de Níquel é um composto paramagnético que possui predominantemente em sua estrutura molecular ligações covalentes entre os átomos de oxigênio (O_2) e enxofre (S), contendo em sua estrutura o Níquel (Ni). Em geral, designam-se por fórmula estrutural $NiSO_4$, considerado um sal de cor azul, uma fonte comum de íons Ni^{2+} , tendo em vista que diversos sais baseados em sulfato de níquel são conhecidos onde todos são paramagnéticos [22].

O $NiSO_4$ foi introduzido em uma matriz cristalina de natureza orgânica, processo o qual foi realizado com a inserção de diferentes concentrações sendo uma com 1%, outra com 3% e outra com 5%, com intuito de analisar as possíveis mudanças que por ventura venham a surgir em função da modificação estrutural do composto.

Estes sais diferem pelo nível de hidratação ou por detalhes de sua forma cristalina cuja forma comum é o hexa-hidrato tetragonal o qual se cristaliza a partir das soluções aquosas entre 30,7 e 53,8 °C. A temperaturas inferiores a forma hepta-hidratada é cristaliza e acima destes temperaturas se forma um hexa-hidrato ortorrômbico.

O sulfato de níquel é obtido por dissolução em ácido sulfúrico do níquel metálico ou de óxido de níquel e as soluções aquosas de sulfato de níquel reagem

com carbonato de sódio para precipitar o carbonato de níquel um precursor de catalisadores a base de níquel e de pigmentos [21, 22].

Os compostos de Sulfato de Níquel possui como elemento principal o níquel, sendo este um elemento químico de símbolo Ni, número atômico 28 com (28 prótons e 28 elétrons) e massa atômica 58,7u. Um elemento de transição pertencente ao grupo 8 (VIII B) quarto período da classificação periódica dos elementos, possuindo 2 elétrons de valência e distribuição eletrônica dada por $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8)$.

Os elementos dos grupos de 3 a 11 da tabela periódica, são elementos de transição porque representam a transição entre os metais muito reativos e os pouco reativos. Para os íons de Manganês, Ferro e Níquel em ordem crescente de eletronegatividade, observamos que suas configurações eletrônicas diferem entre si na ocupação dos seus orbitais. Com base na regra da ocupação, esses orbitais são os últimos a serem preenchidos, entretanto quando isso acontece sua energia passa a ser ligeiramente menor, tendo em vista que existem 5 orbitais **d** em uma camada e cada um pode comportar até 2 elétrons, conseqüentemente teremos 10 elétrons em uma linha de orbitais referente ao bloco **d** de modo que as diferentes configurações eletrônicas entre esses metais do bloco **d** consiste principalmente na ocupação desses orbitais [22].

É importante ressaltar que a forma dos orbitais **d** pode afetar as propriedades dos elementos de duas maneiras. A primeira ocorre quando os lobos de dois orbitais **d** referente ao mesmo átomo ocupam regiões diferentes no espaço, pois estarão relativamente distantes de modo que os elétrons de diferentes orbitais se repelem muito pouco. A segunda está relacionada com a densidade eletrônica nos orbitais que baixa nas proximidades do núcleo e os elétrons **d** não são muito eficazes na blindagem da carga do núcleo.

Como consequência dessas características destacamos a tendência que os raios atômicos podem diminuir gradualmente e aumentar novamente.

2.2.4 Sulfato de Magnésio - $MgSO_4$

O composto de Sulfato de Magnésio é um composto no qual existem um predomínio em sua estrutura molecular, de ligações covalentes envolvendo enxofre (S) e oxigênio (O_2), sendo o magnésio (Mg) um metal da família dos alcalinos terrosos [21].

O sulfato magnésio é considerado um sal de Epsom [22], um composto químico que possui como base o magnésio, cuja fórmula molecular é dada por $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o mesmo foi inseridos em matriz cristalina de natureza orgânica. A inserção foi realizada sob três concentrações diferentes, sendo uma com 1%, outra com 3% e outra com 5%, ambas com objetivos de analisar as possíveis mudanças que venham a surgir em função da modificação estrutural do composto.

Os compostos de sulfato de magnésio possuem como elemento principal o magnésio, um metal de cor prata esbranquiçada sendo protegido da oxidação causada pelo ar por um filme de óxido branco, o qual lhe dar uma cor acinzentado. Um elemento químico de símbolo (Mg), número atômico 12 (12 prótons e 12 elétrons) sendo sua massa atômica 24u. É um metal da família dos alcalinos terrosos, pertencente ao grupo (ou família) 2 (anteriormente chamada IIA) no terceiro período da classificação periódica dos elementos químicos possuindo 2 elétrons de valência com uma distribuição eletrônica dada por $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2)$ estando com o seu orbital s completamente preenchido.

Desenvolvimento de novos materiais otimizando propriedades ópticas não lineares é um tema de pesquisa constante [25]. Materiais amorfos, como vidro, apresentam somente não linearidades baseadas em susceptibilidade de ordem ímpar ($\chi^{(2n-1)}$), sendo a primeira não linearidade baseadas em $\chi^{(3)}$. Para meios que não apresentam simetria de inversão, como no caso de alguns cristais, a primeira não linearidade está baseada em $\chi^{(2)}$. Como as não linearidades decrescem em ordens de grandezas $\chi^{(2)}/\chi^{(3)} \sim 10^6$. As propriedades ópticas dos aminoácidos, em particular L-alanina, tem sido amplamente investigada [4, 20, 26-29]. Os cristais orgânicos, de uma forma geral, apresentam propriedades ópticas não lineares comparáveis com cristais inorgânicos comercializados atualmente. A dopagem de aminoácidos, em particular a L-Alanina, com metais transição tem sido amplamente investigada.

2.2.5 Os Cristais de Alanina

Os cristais orgânicos de Alanina foram gentilmente cedidos pelo Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pelo Professor Valder Nogueira Freire.

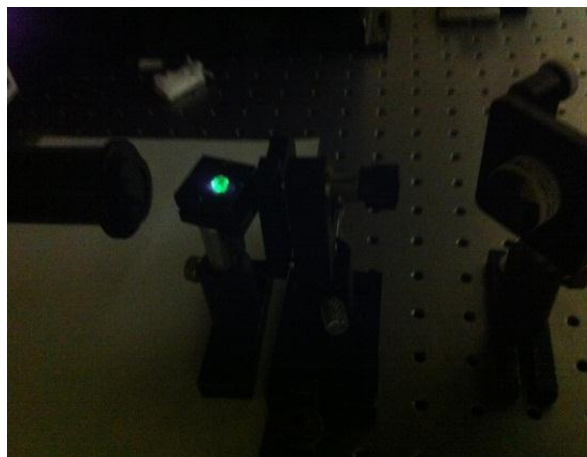
As Figuras 6 e 7, são imagens dos cristais de Alanina em geral de tamanhos e formatos diferentes apresentando geralmente espessura em torno de 1,5 mm, largura 3 mm e altura de 2,5 mm aproximadamente.

Figura 7 - Cristais de Alanina.



Fonte:Autor, 2013

Figura 8 - Cristais de Alanina gerando segundo harmônico.



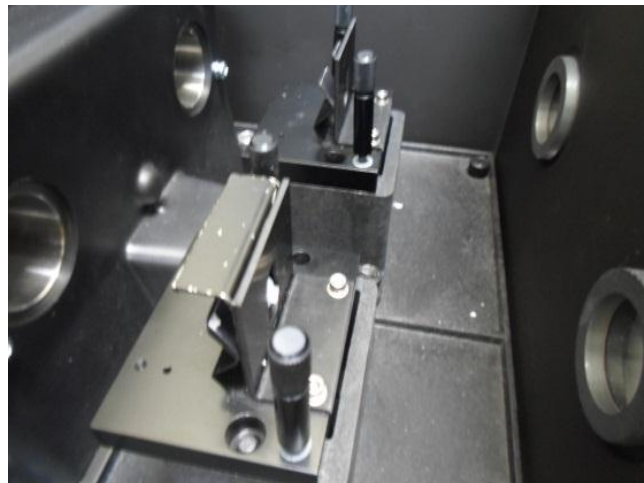
Fonte:Autor, 2013.

2.3 Processos de Caracterização Óptica

Todas as medidas realizadas nos procedimentos experimentais foram feitas sem nenhum tratamento adicional e foram realizadas a temperatura ambiente. Os dados coletados das amostras utilizadas neste trabalho, de caracterização de absorção óptica e Geração de Segundo Harmônico, serão apresentadas a seguir.

A caracterização linear, no que diz respeito as medidas de absorção óptica, foi realizada com medidas de espectroscopia UV-VIS-NIR. O espectrofotômetro de feixe duplo apresentava diâmetro de feixe muito maior do que as amostras disponíveis. Para possibilitar as medidas foram fabricados anteparos de alumínio, com revestimento negro fosco conforme ilustrado na figura 9, com um orifício de ~2 mm de diâmetros. As medidas foram realizadas sempre obtendo-se a linha de base, ou referência, somente com o anteparo e posteriormente com a amostra. Este procedimento foi tomado para evitar que a intensidade do sinal de referência fosse muito maior que o medido, reduzindo assim a precisão da medida.

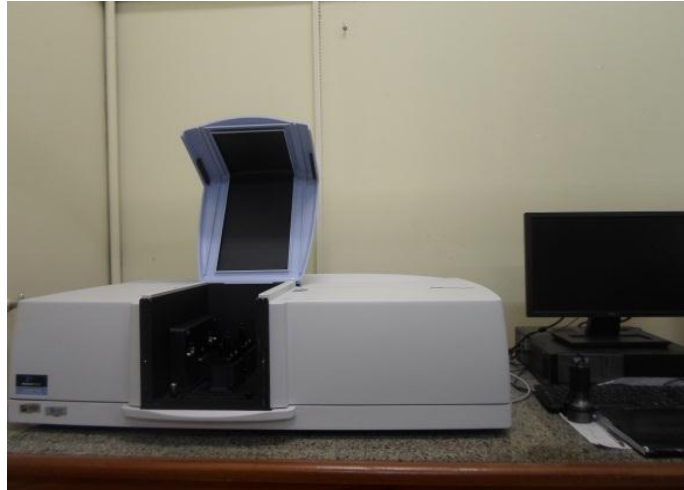
Figura 9 - Espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050 UV-VIS-NIR, cavidade das amostras.



Fonte: Autor, 2013.

2.3.1 Equipamentos utilizados

Figura 10 - Espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050 UV-VIS-NIR.



Fonte: Autor,, 2013.

Figura 11 - Laser Nd-Yag pulsado.



Fonte: Autor, 2013.

O processo de caracterização das propriedades não lineares foi realizado usando a técnica de luminescência com laser de Nd-YAG pulsado no regime QSML (Q-Switched Mode-Locked) com comprimento de onda de 1064 nm e taxa de repetição de Q-Switched de 500 Hz.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais relacionados às medidas de caracterização das propriedades óticas lineares e não lineares dos cristais orgânicos de alanina dopada com metais de Magnésio, Manganês, Ferro e Níquel com diferentes concentrações serão apresentados nas seções seguintes.

3.1 Medidas de Espectroscopia UV-VIS-NIR

As medidas espectroscópicas foram realizadas na região do infravermelho próximo, visível e ultravioleta, usando um espectrômetro de referencia PerkinELMER Lambda 1050 UV-VIS-NIR, com o objetivo de determinar os espectros de absorção das amostras orgânicas dos cristais de alanina dopados com metais de (Mg, Mn, Fe, Ni) em diferentes concentrações, bem como a região de comprimento de onda correspondente à máxima absorção de cada amostra.

O espectrômetro lambda 1050 é um aparelho que faz passar um feixe de luz monocromática através de uma amostra, medindo a quantidade de luz que foi absorvida e a quantidade de luz transmitida por essa amostra.

Usando uma grade de difração este aparelho separa a luz em feixes com diferentes comprimentos de onda, logo, para se obter informações sobre a absorção de uma amostra, a mesma é inserida no caminho óptico do aparelho (compartimento de amostra) onde a luz em certo comprimento de onda passa pela amostra, nos permitindo assim saber a quantidade de luz absorvida ou transmitida em determinado comprimento de onda.

3.1.1 Procedimentos experimentais para as Amostras

Inicialmente selecionamos as amostras com base nas concentrações dos dopantes, bem como a verificação se as mesmas emitiam ou não sinal de segundo harmônico.

Posteriormente em um espectrofotômetro, depois das devidas instruções de quanto ao uso do mesmo, foi feita um seleção do porta amostra a ser utilizado para a coleta de dados no compartimento de amostras do equipamento. Na ocasião, as medidas foram realizadas fixando as amostras em uma chapa metálica preta com

um orifício na região central da mesma e introduzidas no compartimento central de amostras.

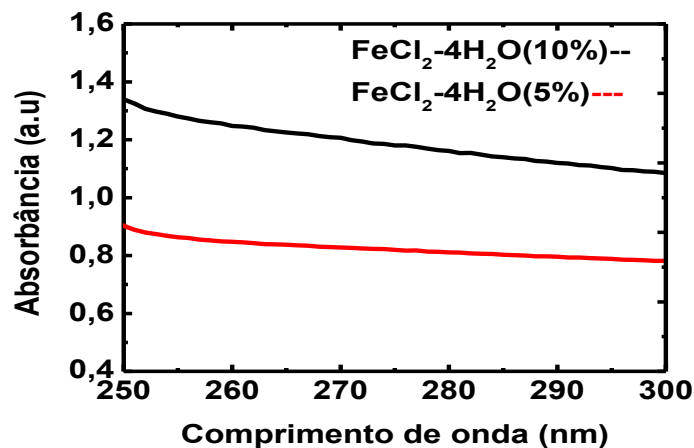
Antes do início das medidas, faz-se necessário que sejam seguidos alguns requisitos onde de início devemos ajustar o comprimento de onda da região desejada no espectrofotômetro, colocar o porta amostra no compartimento de amostra e ajustar o 0% de absorbância. Este procedimento que deve ser sempre conferido e ajustado para novas medidas a fim de que possamos dirimir os possíveis erros experimentais.

3.2 Absorção de compostos de Alanina dopada com metais de transição:

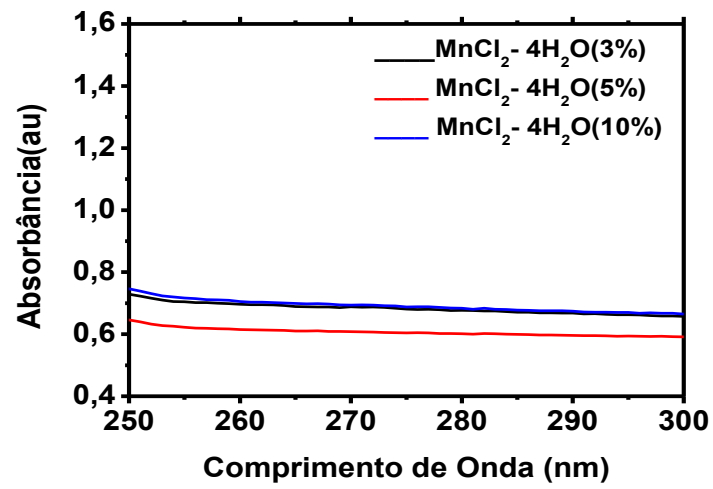
3.2.1 Região Ultravioleta

Os resultados foram aqui organizamos por região espectral, onde iniciamos pela região espectral ultravioleta especificamente entre 250 e 300 nm, como mostra as figuras a seguir:

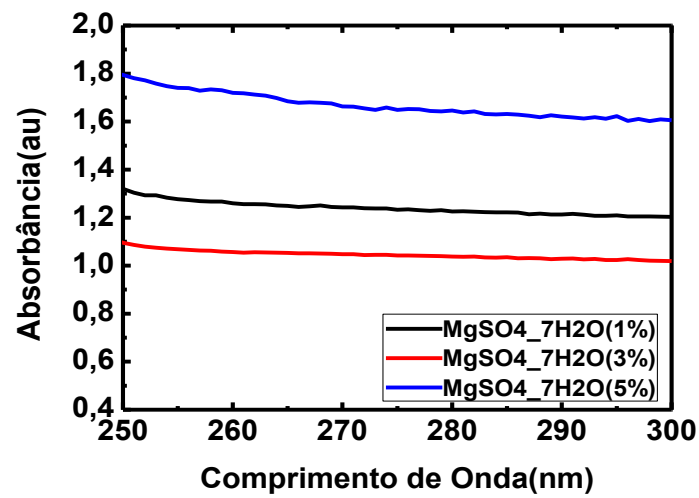
Figura 12 - Comprimento de onda $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região ultravioleta.



Fonte: Autor, 2013 .

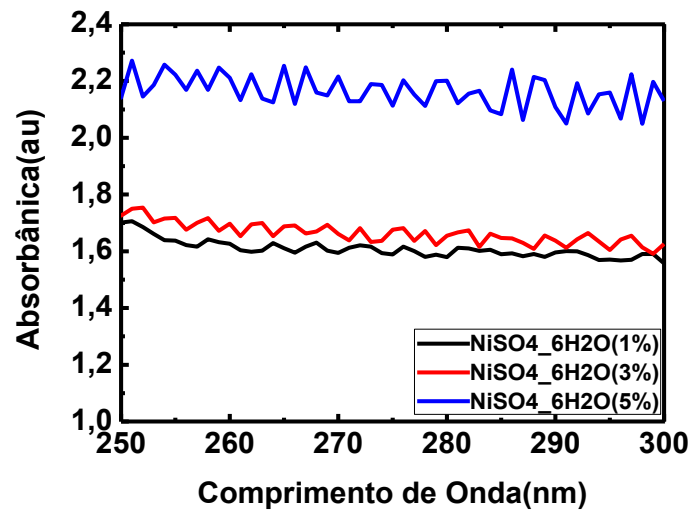
Figura 13 - Comprimento de onda $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região ultravioleta.

Fonte: Autor, 2013.

Figura 14 - Comprimento de onda $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na região ultravioleta.

Fonte: Autor, 2013.

Figura 15 - Comprimento de onda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na região ultravioleta.

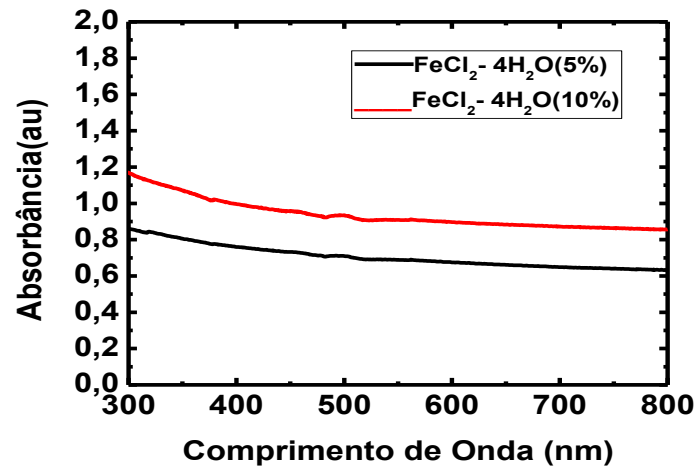


Fonte: Autor, 2013.

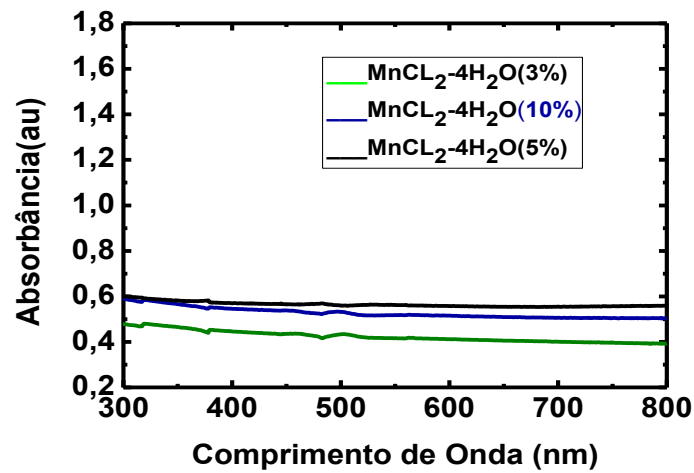
Nos gráficos correspondentes as figuras 12, 13, 14 e 15 podemos observar ausência de bandas de absorção, o que caracteriza indícios de boa transparência espectral nesta região a qual corresponde à região ultravioleta do espectro eletromagnético [4, 20]. Não foram observadas qualquer variação entre as medidas, exceto a linha de base que está relacionada com a qualidade óptica do material.

3.2.2 Região Visível

Para a região espectral que compreende a parte visível, foram coletadas medidas entre 300 e 800 nm conforme as figuras abaixo:

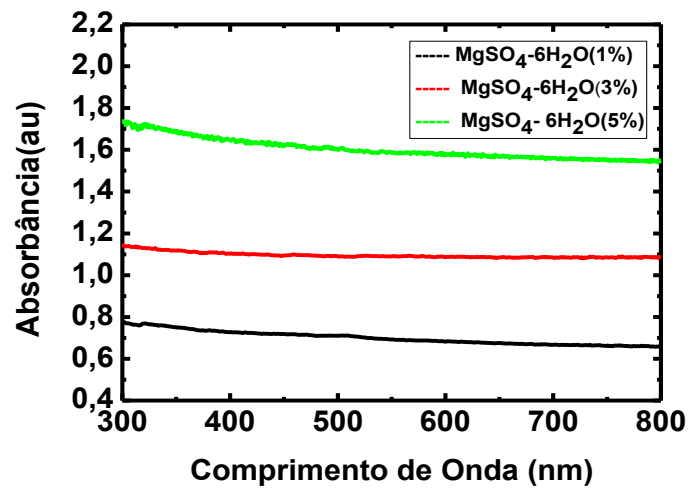
Figura 16 - Comprimento de onda $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região visível.

Fonte: Autor, 2013.

Figura 17 - Comprimento de onda $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região visível.

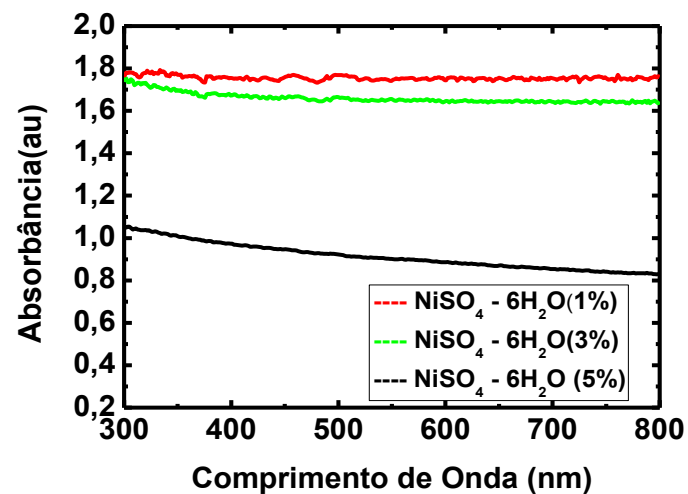
Fonte: Autor, 2013.

Figura 18 - Comprimento de onda $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na região visível.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 19 - Comprimento de onda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na região visível.



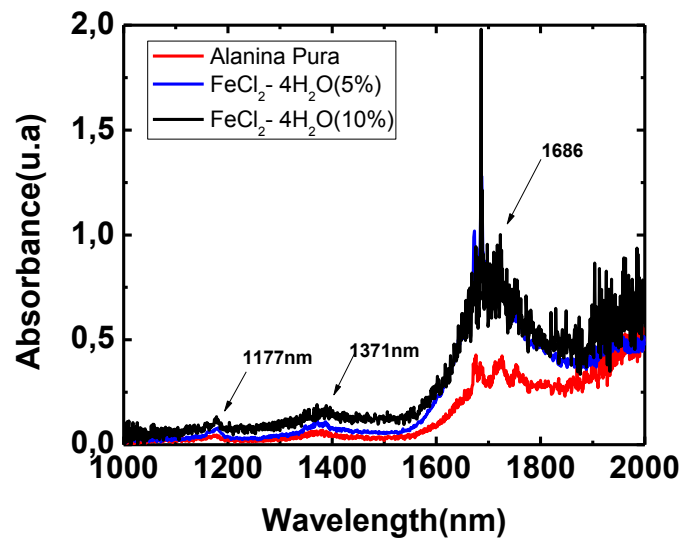
Fonte: Autor, 2013.

Nos gráficos correspondentes as figuras 16, 17, 18 e 19 também observamos ausência de bandas de absorção, o que caracteriza indícios de que há transparência espectral nesta região a qual corresponde à região visível do espectro eletromagnético [4, 20].

3.2.3 Região do Infravermelho

As medidas as quais correspondem à região espectral do infravermelho foram coletadas na região entre 1000 e 2000 nm, a qual corresponde ao infravermelho próximo, conforme podemos visualizar nas figuras abaixo:

Figura 20 - Comprimento de onda $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região do infravermelho.

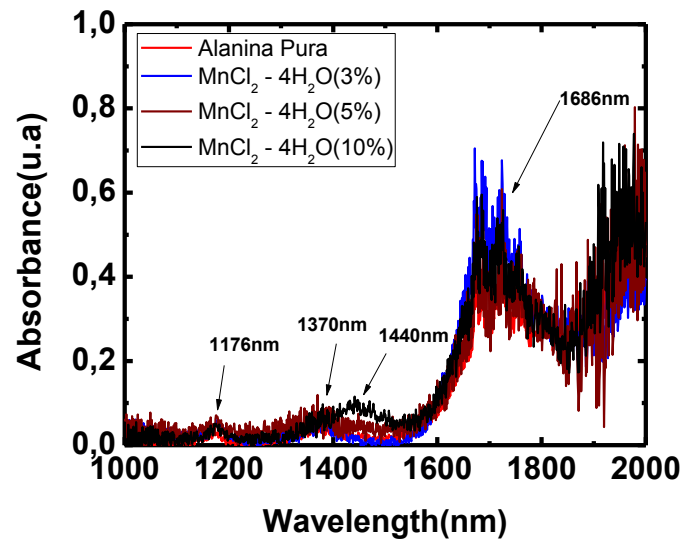


Fonte: Autor, 2013.

No gráfico correspondentes a figura 20 relacionado a região espectral do infravermelho, comparando as medidas de alanina pura [4, 20], em relação as medidas de alanina dopada com ferro em concentrações de 5% e 10%, identificamos que não há deslocamento dos picos das bandas. Entretanto, observou-se somente a redução da banda de absorção em 1686 nm referente a alanina pura.

Verificou-se também que as bandas de absorção sofrem um aumento em sua amplitude à medida que aumenta a concentração do dopante.

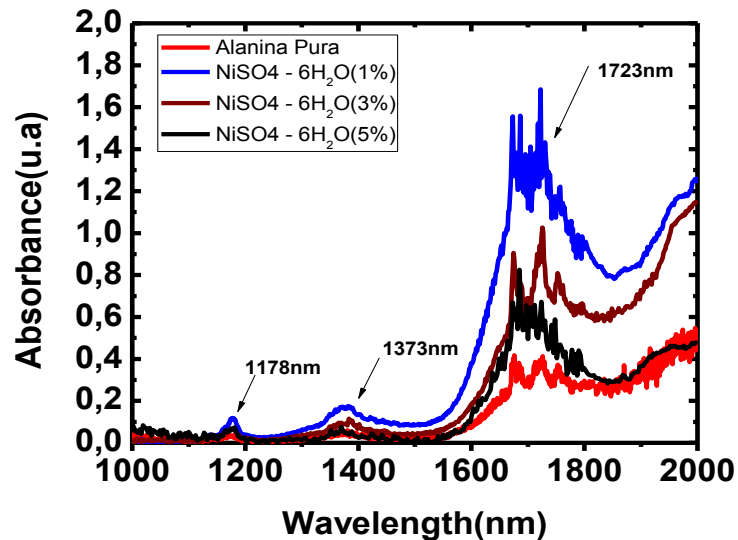
Figura 21 - Comprimento de onda $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na região do infravermelho.



Fonte: Autor, 2013.

Para o gráfico correspondente a figura 21 comparando as medidas de alanina pura [4, 20], em relação as medidas de alanina dopada com manganês em concentrações de 3%, 5% e 10%, podemos observar um deslocamento de banda na região de 1440 nm para concentração de 10%. Verifica-se também que as bandas de absorção sofrem um aumento em sua amplitude à medida que aumenta a concentração do dopante.

Figura 22 - Comprimento de onda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na região do infravermelho.

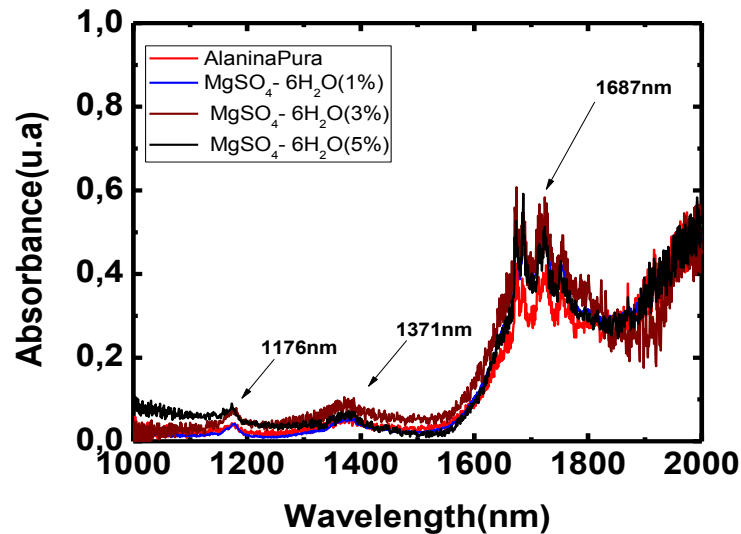


Fonte: Autor, 2013.

No gráfico referente a figura 22 comparando as medidas da alanina pura [4, 20], em relação as medidas da alanina dopada com níquel em concentrações de 1%, 3% e 5%, identificamos que não há deslocamento relacionado aos picos das bandas de absorção. Entretanto, observou-se somente a redução da banda de absorção em 1723 nm referente a alanina pura.

Sendo possível verificar que as bandas de absorção sofrem uma diminuição na amplitude à medida que aumenta a concentração do dopante.

Figura 23 - Comprimento de onda $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na região do infravermelho.



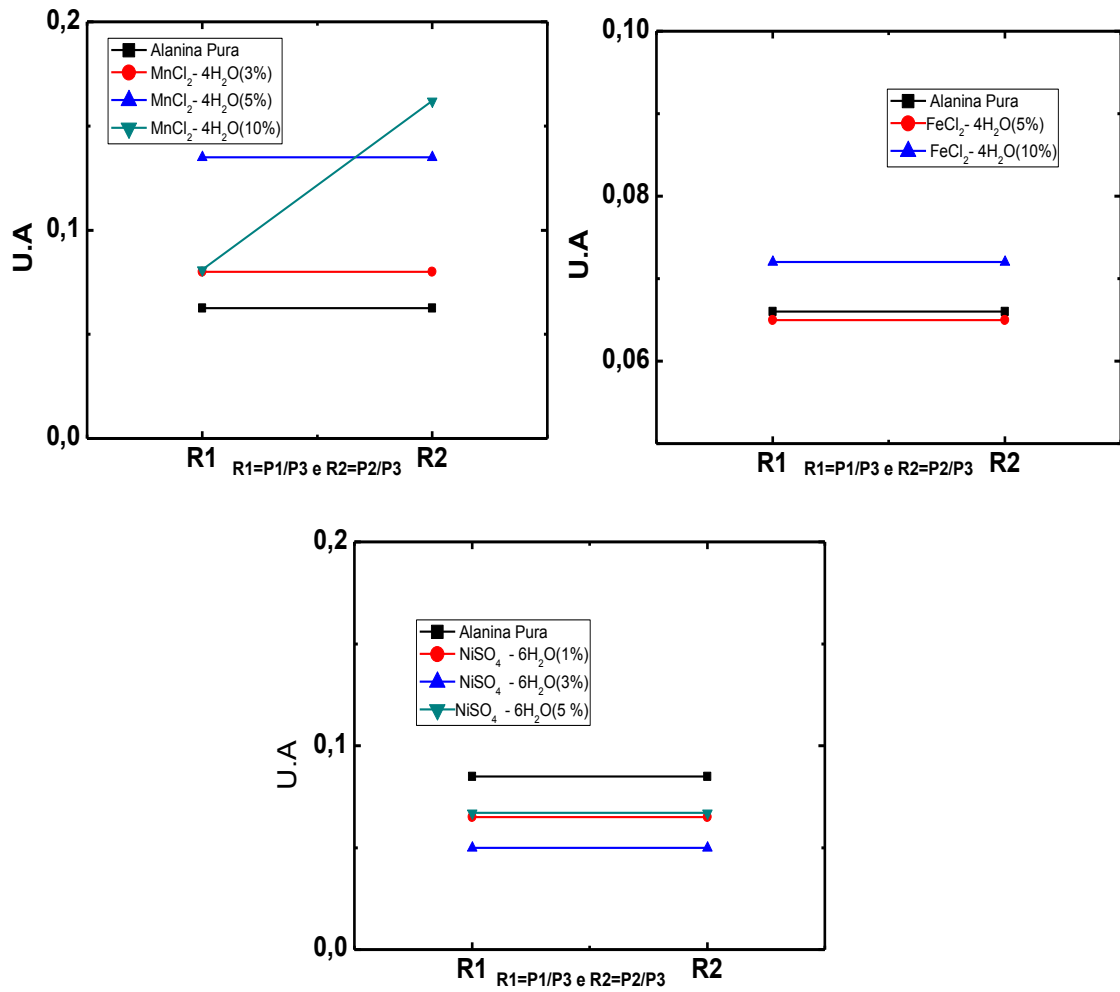
Fonte: Autor, 2013.

Para o gráfico relacionado à figura 23, quando comparadas as medidas de alanina pura [4, 20], com as de alanina dopada com magnésio em diferentes concentrações (1%, 3% e 5%), observa-se o surgimento bandas de absorção nas regiões de 1176 e 1371 nm além da enorme banda na região de 1687 nm.

Neste gráfico observamos que as bandas de absorção também sofrem um aumento, à medida que se aumenta a concentração do dopante.

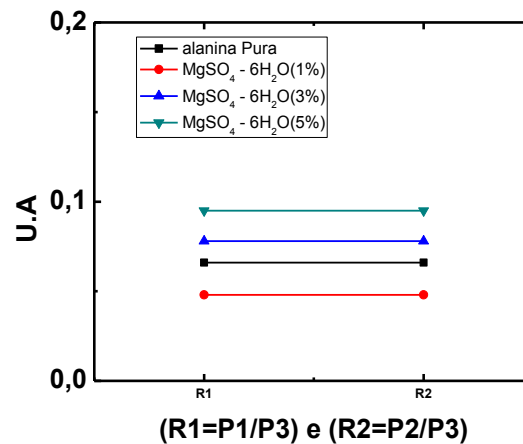
Para os gráficos relacionados às medidas espectrais na região do infravermelho, com base nos gráficos abaixo podemos observar que os espectros não mostram alterações com a adição dos dopantes na matriz hospedeira para o metal alcalino terroso (Mg) e metais de transição, exceto para o manganês com alta concentração (dopagem).

Figura 24 - Gráfico ilustrativo das relações entre os picos das bandas de absorção para os metais de transição.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 25 - Gráfico ilustrativo das relações entre os picos das bandas de absorção para o metal alcalino terroso Magnésio.



Fonte: Autor, 2013.

Para quantizar essas medidas utilizamos um procedimento o qual relaciona a razão entre as amplitudes das bandas característica de cada medida espectral (curva). Assim sendo, para cada medida, foi observada a amplitude com base na razão entre o valor médio dos pontos relacionado a parte superior do pico da banda de absorção, pelo valor médio dos pontos relacionado a parte inferior do pico da banda de absorção, relacionando assim a amplitude de cada medida sempre tomando como base a curva espectral da alanina pura como referência.

Com base nas análises dos gráficos observamos que o manganês em alta concentração (10%) é o metal que apresenta maior efeito no que se refere ao deslocamento das bandas. Comportamento esse, o qual se refere que o preenchimento das camadas dos orbitais d seja o fator que interfere no resultado uma vez que o ferro em mesma concentração não provoca o mesmo efeito (deslocamento de banda) estrutura cristalina.

3.3 Dados referentes ao Processo de Geração de Segundo Harmônico

A caracterização das propriedades óticas não lineares de segunda ordem nos compostos orgânicos de alanina foi feita realizando medidas de luminescência. Na ocasião utilizamos como fonte de radiação um laser de Nd-Yag operando no regime pulsado, sintonizado em 1064 nm, com uma taxa de repetição de 500 Hz. O feixe foi

focalizado na amostra usando uma lente convergente de 5,0 cm de comprimento focal.

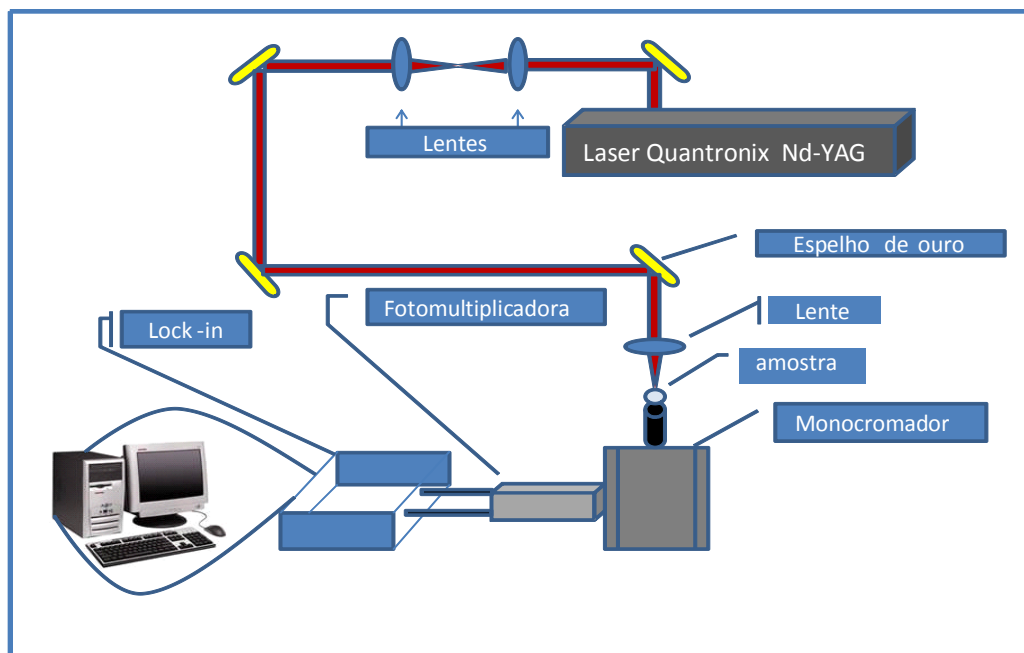
3.3.1 Aparato experimental

O arranjo experimental utilizado em nossas medidas está disposto na Figura 25. As amostras de cristais de alanina dopadas com metais em diferentes concentrações com tamanho, espessura e formatos diferentes foram utilizadas sem nenhum tratamento adicional.

A fonte de excitação foi um laser de Nd:YAG, com feixe de bombeamento focalizado nas amostras através de uma lente objetiva de 5 cm de foco para uma cintura de feixe mínima incidindo na amostra. O sinal de segundo harmônico na região visível foi coletado de forma oposta a direção de bombeamento, objetivando assim coletar o máximo de sinal possível gerado pela amostra.

O sistema de detecção do sinal de aquisição de dados consiste de um monocromador conectado a uma fotomultiplicadora os quais estão interligados a um lock-in e a um computador.

Figura 26 - Procedimento experimental para geração de segundo harmônico.

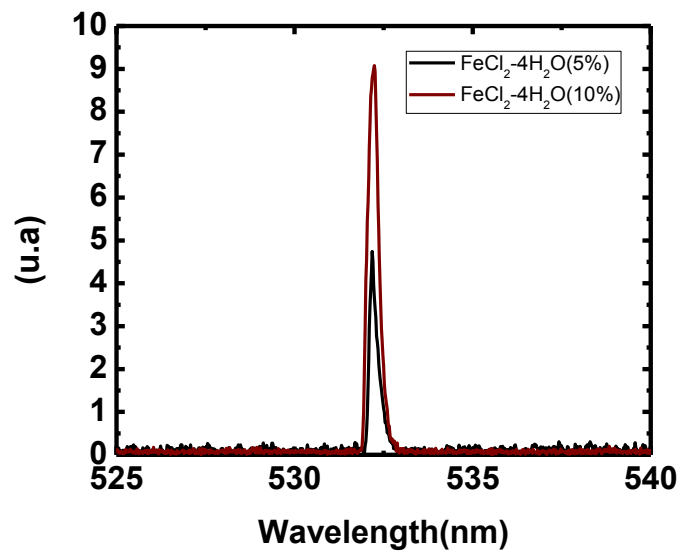


Fonte: Autor, 2013.

3.3.2 Dados Experimentais

A seguir apresentar-se-á os espectros de Geração de Segundo Harmônico para os compostos de Alanina dopados com Cloretos de Ferro (II) em diferentes concentrações, conforme a figura abaixo [28]:

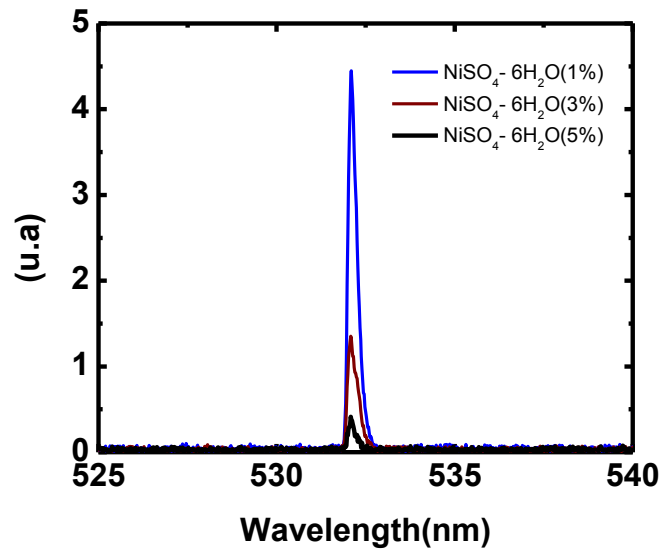
Figura 27 - Curva referente ao espectro de geração de segundo harmônico em diferentes concentrações para $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Autor, 2013.

Na figura 27, pode-se verificar os picos de emissão referente aos espectros de Geração de Segundo Harmônico para os compostos de Alanina dopados com Cloreto de Ferro (II) em diferentes concentrações. No entanto na Figura 28, observamos os picos referentes ao sinal de segundo harmônico do Sulfato de Níquel em diferentes concentrações.

Figura 28 - Curva referente ao espectro de geração de segundo harmônico para o sulfato de Niquel em diferentes concentrações.



Fonte:Autor, 2013.

4 CONCLUSÕES

O propósito dessa dissertação foi investigar o processo de geração de segundo harmônico em cristais orgânicos de alanina dopados com metais de transição (Mn, Fe e Ni) e o Mg da família dos alcalinos terrosos. Nesta perspectiva apresentamos os resultados obtidos nos processos de caracterização das propriedades ópticas lineares e não lineares desses cristais, utilizando-se de técnicas de caracterização óptica de absorção e luminescência.

O fato desses cristais apresentarem indícios característicos de geração de segundo harmônico, despertou o interesse em sua caracterização óptica, tendo em vista que, uma vez verificadas as propriedades ópticas relevantes para o processo de geração de segundo harmônico, podemos avaliar as possíveis possibilidades de uso em dispositivos ópticos tais como, os de comunicação óptica para análises de sinais e processamento de dados.

Inicialmente determinamos os espectros de absorção desses cristais de diferentes concentrações em diferentes regiões do espectro eletromagnético, de modo que os resultados das medidas espectroscópicas foram realizadas no espectrofotômetro de especificações *PerKinElmer Lambda-1050 UV/VIS/NIR*, onde foi possível visualizar as bandas de absorção associadas à estrutura orgânica da alanina pura e dopada em diferentes concentrações, o surgimento de bandas de absorção na região espectral do infravermelho, além do indicativo de que há indícios de boa transparência espectral nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. O alcance dessa transparência viabiliza a Geração de Segundo Harmônico partir da utilização do laser Nd:YAG (1064 nm- 532 nm).

Utilizando-se da técnica de luminescência foi possível caracterizar as respostas de natureza não linear de segunda ordem dos cristais orgânicos de alanina dopados com Ferro e Níquel, uma vez que visualizamos os picos característicos referentes ao efeito de geração de segundo harmônico na região visível do espectro eletromagnético de comprimento de onda referente à 532 nm, sendo a amostra excitada com uma fonte (lase Quatronix modelo Nd:YAG) operando na região de 1064 nm a uma taxa de repetição de 500 Hz.

As amostras em si, eram de diferentes tamanhos e espessuras, possuindo formatos irregulares além de apresentar rugosidade na superfície e não ser plenamente transparente. No entanto foi possível verificar o sinal de segundo harmônico nas amostras embora com espalhamento significativo.

Assim sendo, para os espectros relacionados às medidas de geração de segundo harmônico, observamos que a inserção do metal na matriz cristalina de natureza orgânica para a visualização do efeito de Geração de Segundo Harmônico, depende do tipo de metal a ser introduzido na mesma, pois com base nos experimentos e medidas laboratoriais observamos que a inserção do manganês não favorece a Geração do efeito de Segundo Harmônico, tendo em vista que para o Mn, supõe-se que a inserção do mesmo na rede favorece a quebra de simetria cristalina do meio, não favorecendo assim os padrões de casamento de fase para realização de efeito em estudo.

O mesmo acontece para o Magnésio (Mg), com base nas medidas experimentais realizadas em laboratório não houve Geração de Segundo Harmônico, logo a inserção desse metal para melhoria do efeito não é relevante, pois compromete o surgimento do efeito em estudo.

No entanto a inserção dos metais Fe e Ni é significativa, embora ambos apresentem comportamentos opostos mediante ao efeito em estudo, de modo que para o ferro, observamos que o efeito de Segundo Harmônico aumenta com o aumento das concentrações, entretanto para o efeito de Geração de Segundo Harmônico no caso do Ni observamos uma diminuição com o aumento da concentração.

4.1 Propostas para Futuros Trabalhos

Complementarmente aos trabalhos desenvolvidos desta dissertação, as seguintes investigações serão de grande valia:

- Medidas cristalograficas das amostras.
- Aplicação da tecnica de varredura Z, uma técnica amplamente difundida para caracterização de materiais devido a sua sensibilidade e simplicidade experimental.
- Crescimento de cristais mistos que possam apresentar dois aminoácidos diferentes, uma perspectiva de possivel melhora do efeito não linear.

REFERÊNCIAS

- [1] BAGNATO, V. S. **Laser e suas aplicações em ciência e tecnologia**. São Paulo: Livraria da Física, 2008. 88 p.
- [2] NIEMZ, M. H. **Laser – Tissue interactions: fundamentals and applications**. 3rd ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2007. 316 p.
- [3] LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. New York: LLC, 2006. 938 p.
- [4] MISOGUTI, L. **Estudo das propriedades ópticas lineares e não-lineares de cristais de L-alanina, L-treonina e L-lisina**. 1999. 150 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [5] BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 2nd ed. San Diego: Academic Press Limited, 2003. 578 p.
- [6] SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of photonics**. 2nd ed. New Jersey: Wiley, 2007. 1177 p.
- [7] SMITH, F. G.; KING, T. A.; WILKINS, D. **Optics and Photonics: An Introduction**. 2nd ed. Chichester: Wiley; 2007. 528 p.
- [8] NIE, W. Optical Nonlinearity: Phenomena, Applications, and Materials. **Advanced Materials**, v. 5, n. 7/8, p. 520–545, 1993.
- [9] HUANG, J.; YU, K. W. **New Nonlinear Optical Materials: Theoretical Research**. New York: Nova Science Pub Inc, 2007. 196 p.
- [10] ÖSTERBERG, U.; MARGULIS, W. Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber. **Optics Letters**, v. 11, p. 516-518, 1986.
- [11] MYERS, R. A.; MUKHERJEE, N.; BRUECK, S. R. J. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. **Optics Letters**, v. 16, p. 1732-1734, 1991.
- [12] SHEN, Y. R. **The Principles of Nonlinear Optics**. Chichester: Wiley; 2002. 576 p.
- [13] LIPSON, H.; TANNHAUSER, D. S. **Optical Physics**. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 497 p.
- [14] MENDONÇA, C. R.; et al. Demonstração de um Efeito Óptico Não-Linear Utilizando a Técnica de Varredura-Z em uma Amostra de Chá Chinês. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 2, p. 272-279, 1999.
- [15] GREINER, W. **Classical electrodynamics**. New York: Springer-Verlag, 1998. 568 p.

- [16] BUTCHER, P. N.; COTTER, David. *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. 344 p.
- [17] MOURA, A. L. **Processo alternativo de polarização termo-elétrica de indução e caracterização de não-linearidade de segunda ordem em vidros soda-lime**. 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física da Universidade de Federal de Alagoas, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2009.
- [18] NEW, Geoffrey. **Introduction to Nonlinear Optics**. 274 Cambridge: Cambridge University Press, 2011. 274 p.
- [19] YARIV, A. **Optical Electronics in Modern Communications**. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 768 p.
- [20] MISOGUTI, L.; et al. Optical properties of L-alanine organic crystals. . **Optical Materials**, v. 6, p. 147-152, 1996.
- [21] MAHAN, B. M. **Química**: Um curso universitário. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2003. 582 p.
- [22] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 922 p.
- [23] NAVARRO, C. **Química 2**. Caracas: Santilana, 2008. 285 p.
- [24] ALMEIDA, J. M. A.; **Propriedades estruturais de L-arginina.HCl.H₂O pura e dopada com Fe usando difração de raios-X de n-feixes**. 2007. 154 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física da Universidade de Federal do Ceará, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2007.
- [25] VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. **Métodos espectroscópios de análise quantitativa**. Santa Maria: UFSM, 2005. 272 p.
- [26] PARIKH, K. D.; et al. Growth and Characterization of L-alanine Doped KDP Crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 45, p. 603–610, 2010.
- [27] GHIRINGHELLI, L. M.; SCHRAVENDIJK, P.; SITE, L. D. Adsorption of alanine on a Ni(111) surface: A multiscale modeling oriented density functional study. **Physical Review B**, v. 74, p. 1-8, 2006.
- [28] GALLEGOS-LOYA, E.; et al. Evidence of second harmonic signals in poly[μ_2 -L-alanine- μ_3 -nitrate-sodium (I)] crystals. **International Journal of the Physical Sciences**, v. 5, n. 13, p. 2052-2056, 2010.
- [29] GANESH, V.; et al. Effect of L-alanine, Mn(II) and glycine dopants on the structural, crystalline perfection, second harmonic generation (SHG), dielectric and mechanical properties of BTCA single crystals. **Materials Chemistry and Physics**. v. 137, p. 276-281, 2012.

[30] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, moléculas, sólidos núcleos e partículas**. 23. ed. Rio de Janeiro. Campus, 1979. 919 p.

[31] GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. 2nd ed. New Jersey: Prentice Hall. 1995. 394 p.

[32] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 490 p.

APÊNDICE

1. ASPECTOS GERAIS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

O estudo dos espectros relacionados aos átomos e moléculas, possui como ponto de partida a mecânica quântica, a qual descreve os estados de energia dos sistemas em função de dados probabilísticos, onde as energias permitidas aos sistemas, em particular os que possuem dimensões atômicas, são quantizadas e a quantização de energia é obtida diretamente das soluções da equação de Schrödinger, escrita conforme [30, 31]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (1)$$

A equação (1) trata-se da equação de Schrödinger é a equação dependente do tempo, logo as soluções Ψ são funções das coordenadas espaciais e temporais. Quando o potencial V não depende do tempo, ou seja, quando o campo de força ao qual a partícula está submetida é conservativo, é possível separar as variáveis x e t .

A equação que a parte espacial da função de onda Ψ obedece é definida por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2)$$

onde m é a massa do sistema, V é a energia potencial e x representa as coordenadas das partículas do sistema. A equação (2) é conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo, uma equação de autovalores, ou seja, através dela se obtém simultaneamente autofunções (no caso, as funções de onda Ψ) e autovalores (no caso, o conjunto das energias estacionárias E). A equação de Schrödinger é utilizada para se obter os estados de energia permitidos para um átomo (no caso, níveis de energia eletrônicos) ou molécula (níveis de energia eletrônicos, vibracionais, rotacionais e nucleares). Nesta seção, será tratado o caso de moléculas, pois estas são o objeto de estudo deste trabalho. Para a molécula, desprezando-se as interações nucleares, pode-se, em primeira aproximação, tratar

os seus diferentes tipos de níveis de energia de modo independente, ou seja, a função de onda total da molécula pode ser escrita como:

$$\Psi_{total} = \Psi_{elettronica} + \Psi_{vibracional} + \Psi_{rotacional} \quad (3)$$

Esta simplificação torna mais fácil a resolução da equação de Schrödinger que, mesmo assim, é matematicamente complexa e inclui algumas simplificações. Os níveis de energia eletrônicos são, de modo geral, representados pela letra n ; os níveis vibracionais pela letra v , e os rotacionais, pela letra J .

Quando se perturba o sistema, por exemplo, pela incidência de um fóton de luz, pode ocorrer a transição entre dois níveis de energia por absorção do fóton se algumas condições forem verificadas. Primeiramente, o fóton incidente poderá ser absorvido, se sua energia (E_{foton}) coincidir com a diferença de energia entre dois níveis de energia da molécula (E_{ψ} e E_{ϕ}), ou seja:

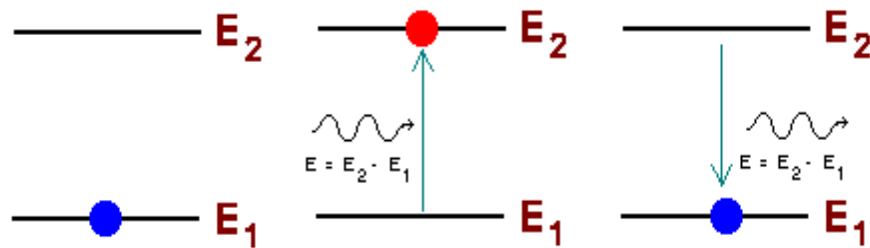
$$E_{foton} = \Delta E = E_1 - E_2 \quad (4)$$

Durante a interação da radiação incidente com a molécula, a energia potencial varia e, assim, a mecânica quântica, através da equação de Schrödinger dependente do tempo, fornece condições adicionais para que a transição seja permitida e regras de seleção para as mesmas. Estas condições dependem do processo físico envolvido na interação (por exemplo, absorção ou espalhamento de radiação). Estas regras de seleção são, também, específicas para cada tipo de molécula (diatômicas ou poliatômicas) e são dependentes de sua geometria. Existem particularidades para cada molécula, sendo o estudo da espectroscopia uma área muito vasta, que inclui trabalhos teóricos e experimentais. Aproximações teóricas são necessárias para o estudo e as mesmas, algumas vezes, necessitam de dados experimentais bastante precisos para sua validação.

Em linhas gerais, podemos visualizar a representação do processo de absorção de um fóton, com um fóton possuindo uma quantidade de energia E incidindo sobre um átomo que se encontra no estado fundamental, se a energia ΔE do fóton for exatamente igual à diferença entre a energia do estado excitado, E_2 , e a energia do estado fundamental E_1 , isto é, $\Delta E = E_2 - E_1$ [28], o átomo pode absorver o

fóton e passar do estado de menor energia para o estado de maior energia. No entanto se a energia E do fóton for maior ou menor que a diferença $E_2 - E_1$, o fóton não pode ser absorvido, processo esse, o qual pode ser visualizado na figura 4.

Figura 1 - Absorção de um Fóton.

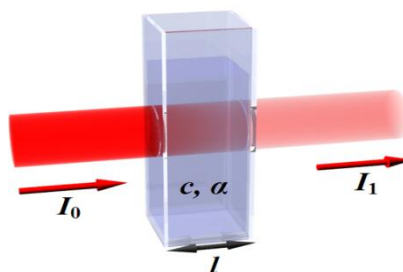


Fonte: projlabfis.zip.net

1.1 Lei de Beer - Lambert

A análise quantitativa do processo de absorção está baseada na **Lei de Beer - Lambert**, através da qual a intensidade de radiação incidente e emergente pode ser relacionada com as concentrações do material presente no meio material. Na figura abaixo podemos observar como esta análise é feita [25]:

Figura 2 - Experimento ao qual se refere a Lei de Beer-Lambert



Fonte:projlabfis.zip.net

Na espectroscopia de UV-Visível com base na Lei de Beer-Lambert, a relação entre a intensidade de luz transmitida e a intensidade de luz incidente é denominada transmitância (T) sendo definida por:

$$T = I / I_0 \quad (5)$$

tal que I_0 representa a intensidade de luz incidente e I a intensidade de luz transmitida.

A Absorbância é definida como:

$$A = -\log_{10} T \quad (6)$$

Assim sendo, em relação à absorbância a lei de Beer-Lambert pode ser reescrita da seguinte forma:

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} (1/T) = \log_{10} (10^{\epsilon lc})$$

$$A = \alpha lc \quad (7)$$

onde α representa a absorção molar, l representa a espessura do material e c a concentração das espécies absorvedoras [25, 32].