



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

BRUNO MULLER DE CARVALHO MELO

**ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH EM SUSPENSÃO LÍQUIDA CONTENDO
AGLOMERADOS DE ÁTOMOS DE COBRE**

Recife

2024

BRUNO MULLER DE CARVALHO MELO

**ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH EM SUSPENSÃO LÍQUIDA CONTENDO
AGLOMERADOS DE ÁTOMOS DE COBRE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física

Área de Concentração: ÓPTICA

Orientador (a): Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

Recife

2024

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Mônica Uchôa, CRB4-1010

M528e Melo, Bruno Muller de Carvalho.
Espalhamento hiper-rayleigh em suspensão líquida contendo aglomerados de átomos de cobre / Bruno Muller de Carvalho Melo.– 2024.
63 f.: il., fig.

Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-graduação em Física. Recife, 2024.

Inclui referências e apêndices.

1. Nanoaglomerados de partículas metálicas. 2. Susceptibilidades ópticas. 3. Hiperpolarizabilidade de primeira ordem. 4. Espalhamento hiper-Rayleigh. 5. Polarização. I. Araújo, Cid Bartolomeu de. II. Título.

530

CDD (23. ed.)

UFPE - CCEN 2024 – 67

BRUNO MULLER DE CARVALHO MELO

**ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH EM SUSPENSÃO LÍQUIDA CONTENDO
AGLOMERADOS DE ÁTOMOS DE COBRE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 30/04/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Isabel Cristina dos Santos Carvalho
Examinadora Externa
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Dedico à minha família, por todo o apoio e incentivo, fundamentais para o alcance de todos os meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

A minha esposa, Élide, e à minha mãe, Cida, por sempre estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis e me apoiarem incondicionalmente.

À minha filha Bruna, que Recarregava minhas baterias com sua alegria e suas brincadeiras, me sustentando durante o enfrentamento às dificuldades.

Ao meu orientador, Professor Cid Bartolomeu de Araújo, por toda a paciência e valiosos ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Anderson Gomes, por permitir o acesso e uso de seu laboratório e proporcionar os meios para a conclusão da pesquisa.

Aos colegas de laboratório Jefferson, Raiane, Guilherme, Renato, Jéssica, Thiago, Gleyson, Alyson e Igor pelas discussões e ajuda no trabalho.

Ao Deputado Estadual Paulo Dutra e a Eterilda Borba por todo o apoio administrativo junto à Secretaria de Educação de Pernambuco.

Ao meu orientador da Graduação Paulo Peixoto, uma das pessoas mais competentes que já conheci na arte de ensinar.

A Sttefferson Silva que sempre me incentivou a ingressar no Mestrado quando eu não acreditava que seria possível.

Aos técnicos do Departamento de Física, Virgínia (Laboratório de Química), Daniel (Oficina de Eletrônica) e a Marcos.

À FACEPE pelo apoio financeiro disponibilizando a bolsa de estudos.

RESUMO

A busca por materiais que apresentem altas respostas ópticas não lineares tem despertado bastante interesse da comunidade científica em virtude de seu alto potencial para o desenvolvimento de aplicações científicas e tecnológicas. Neste contexto os nanoaglomerados de partículas metálicas atraíram atenção por apresentarem grandes susceptibilidades ópticas e potencial para o desenvolvimento de aplicações em áreas como fotônica e plasmônica. Nesta dissertação apresentamos duas investigações experimentais nas quais buscamos caracterizar o comportamento não linear de segunda ordem de nanoaglomerados compostos por sete átomos de cobre ligados por dimethylbezenethiol (DMBT) dissolvidos em etanol. No primeiro estudo, o valor experimental para a hiperpolarizabilidade de primeira ordem (β_{HRS}) foi obtido com a técnica de Espalhamento Hiper-Rayleigh onde usamos inicialmente o Método de Referência Interna para medir a hiperpolarizabilidade de primeira ordem da Paranitroanilina (PNA) e o Método de Referência externa para medir a hiperpolarizabilidade de primeira ordem dos nanoaglomerados de cobre. No segundo estudo, realizamos uma análise angular da luz espalhada através de experimentos de polarização. Os resultados obtidos e sua comparação com resultados publicados de experimentos análogos realizados para nanoaglomerados de prata e de ouro sugerem que o material analisado tem potencial para o desenvolvimento de diferentes aplicações baseadas em suas respostas ópticas não lineares.

Palavras-chaves: nanoaglomerados de partículas metálicas; susceptibilidades ópticas; hiperpolarizabilidade de primeira ordem; espalhamento hiper-Rayleigh; polarização.

ABSTRACT

The search for materials that present high nonlinear optical responses has aroused considerable interest in the scientific community due to their high potential for the development of scientific and technological applications. In this context, nanoclusters of metallic particles attracted attention due to their high optical susceptibilities and potential for the development of applications in areas such as photonics and plasmonics. In this dissertation we present two experimental investigations in which we seek to characterize the second-order nonlinear behavior of nanoclusters composed of seven copper atoms linked by dimethylbenzenethiol (DMBT) dissolved in ethanol. In the first study, the experimental value for the first order hyperpolarizability (β_{HRS}) was obtained with the Hyper-Rayleigh Scattering technique where we initially used the Internal Reference Method to measure the first order hyperpolarizability of Paranitroaniline (PNA) and the External reference Method to measure the first-order hyperpolarizability of copper nanoclusters. In the second study, we performed an angular analysis of the scattered light through polarization experiments. The results obtained and their comparison with published results of analogous experiments carried out for silver and gold nanoclusters suggest that the analyzed material has potential for the development of different applications based on its nonlinear optical responses.

Keywords: nanoclusters of metallic particles; optical susceptibilities; first-order hyperpolarizability; hyper-Rayleigh scattering; polarization..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de geração de segundo harmônico em um meio com $\chi^{(2)}$ diferente de zero.	20
Figura 2 – Diagrama de níveis de energia descrevendo o processo de geração de segundo harmônico. Adaptado de (BOYD, 2020).	21
Figura 3 – Orientações relativas entre os eixos do laboratório e da molécula a ser estudada.	22
Figura 4 – Sinal de segundo harmônico para PNA em metanol para diferentes concentrações. Adaptado de (CLAYS K.; PERSOONS, 1991).	26
Figura 5 – Representação esquemática de um átomo como sistema oscilante com constante de mola k que é atingido por uma onda eletromagnética com campo elétrico linearmente polarizado na direção X	27
Figura 6 – Comportamento da polarização mostrado pela linha tracejada indicando que para campos incidentes relativamente pequenos a polarização tem comportamento aproximadamente linear.	29
Figura 7 – Comportamento das partes imaginária e real da susceptibilidade linear previstos pelo modelo de Lorentz.	30
Figura 8 – comportamento da polarização mostrado pela linha cheia indicando que para campos incidentes relativamente altos a polarização assume comportamento não linear. Adaptado de (BOYD, 2020).	30
Figura 9 – Forma da Função energia potencial para meio não centrossimétrico comparado a uma parábola que seria a forma da força restauradora apenas com o termo harmônico. Adaptado de (BOYD, 2020).	31
Figura 10 – Variação das partes real e imaginária da susceptibilidade de segunda ordem.	34
Figura 11 – Gráfico polar retirado de (NAPPA J.; REVILLOD, 2005) onde vemos a intensidade da resposta de GSH em função do ângulo de polarização apresentando o comportamento característico de um dipolo elétrico para partículas de ouro com diâmetro de 20 nm.	36
Figura 12 – Gráfico polar retirado de (NAPPA J.; REVILLOD, 2005) do qual podemos verificar o comportamento característico de um quadrupolo elétrico para a resposta de GSH de partículas de ouro com diâmetro de 80 nm.	36

Figura 13 – Gráfico retirado de (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) mostrando o comportamento característico de dipolo elétrico para a resposta de GSH em partículas de prata com diâmetro de 20 nm.	37
Figura 14 – Gráfico retirado de (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) mostrando o comportamento característico de dipolo elétrico para a resposta de GSH em partículas de prata com diâmetro de 40 nm.	37
Figura 15 – Gráfico polar retirado de (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) do qual podemos verificar o comportamento de quadrupolo elétrico para partículas de prata com diâmetro de 60 nm.	38
Figura 16 – Gráfico polar retirado de (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) mostrando o comportamento de quadrupolo elétrico para partículas de prata com diâmetro de 80 nm.	38
Figura 17 – Figura retirada de (KOLAY S.; MAITY, 2021) mostrando as estruturas de (A) 2,4- (B) 2,5- e (C) 2,6-DMBT . Imagens MEV e MET de bastonetes (D and E), plaquetas (F and G) e fitas (H and I) respectivamente. A barra branca das imagens MEV tem comprimento de 100 nm.	40
Figura 18 – Figura retirada de (KOLAY S.; MAITY, 2021) mostrando imagens de MET para os bastonetes, plaquetas e fitas respectivamente.	41
Figura 19 – Figura retirada de (KOLAY S.; MAITY, 2021) mostrando imagens de MET de bastonetes (imagens A e D), plaquetas (imagens B e E) e fitas (imagens C e F) formadas por nanoaglomerados de cobre com tamanhos de 1 nm.	41
Figura 20 – Figura retirada de (CLAYS K.; PERSOONS, 1991) mostrando o gráfico obtido com o MRI para a molécula de PNA.	43
Figura 21 – Figura retirada de (PAULEY M. A. ; GUAN, 1996) mostrando o gráfico obtido com o MRE para a molécula PNA.	44
Figura 22 – Figura retirada de (PAULEY M. A. ; GUAN, 1996) mostrando o gráfico obtido com o MRE para molécula derivada de tricianoviniltiofeno.	44
Figura 23 – Aparato experimental usado para realização das medidas de hiperpolarizabilidade.	46
Figura 24 – Pontos experimentais representando o sinal de HRS da PNA diluída em etanol em função da intensidade incidente e linha sólida representando o ajuste teórico.	48

Figura 25 – Pontos experimentais representando o sinal de HRS da PNA diluída em etanol em função da concentração da PNA e linha sólida representando o ajuste teórico.	48
Figura 26 – Pontos experimentais representando o sinal de HRS dos nanoclusters de cobre diluídos em etanol em função da intensidade incidente e linha sólida representando o ajuste teórico.	49
Figura 27 – Pontos experimentais representando o sinal de HRS dos nanoclusters de cobre diluídos em etanol em função da concentração de nanoclusters e linha sólida representando o ajuste teórico.	49
Figura 28 – Absorção dos nanoclusters de cobre obtido através de fluorímetro.	50
Figura 29 – Pontos experimentais e FIT Gaussiano da medida da largura temporal do feixe incidente em 1064 nm.	51
Figura 30 – Pontos experimentais e FIT Gaussiano da medida da largura temporal do sinal de HRS para nanoclusters de cobre.	51
Figura 31 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de fitas e polarizador posicionado na direção horizontal.	52
Figura 32 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de fitas e polarizador posicionado na direção vertical.	53
Figura 33 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de plaquetas e polarizador posicionado na direção horizontal.	53
Figura 34 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de plaquetas e polarizador posicionado na direção vertical.	54
Figura 35 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de bastonetes e polarizador posicionado na direção horizontal.	54
Figura 36 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de bastonetes e polarizador posicionado na direção vertical.	55
Figura 37 – Figura retirada de (VERBIEST T.; KLAYS, 2009) esquematizando a geometria do espalhamento.	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	MOTIVAÇÃO	14
1.2	OBJETIVOS	15
1.3	ESTRUTURA	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR	16
2.2	RESPOSTA ÓPTICA NÃO LINEAR	17
2.2.1	Processos ópticos não lineares de segunda ordem	19
2.3	ESPALHAMENTO HIPER RAYLEIGH	21
2.3.1	Espalhamento microscópico	22
2.3.2	Espalhamento macroscópico	24
2.4	INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA	26
2.4.1	A susceptibilidade linear	27
2.4.2	A susceptibilidade não linear de segunda ordem	29
<i>2.4.2.1</i>	<i>Meio não centrossimétrico</i>	<i>31</i>
2.5	ORIGENS DA RESPOSTA DE SEGUNDO HARMÔNICO EM MATERIAIS METÁLICOS	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	NANOCLUSTERS DE COBRE	39
3.2	MÉTODO DE MEDIDA DA PRIMEIRA HIPERPOLARIZABILIDADE	42
3.2.1	O MÉTODO DE REFERÊNCIA INTERNA	42
3.2.2	O MÉTODO DE REFERÊNCIA EXTERNA	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	APARATO EXPERIMENTAL	46
4.2	RESULTADOS	47
4.2.1	Primeira hiperpolarizabilidade da para-nitroanilina	47
4.2.2	Primeira hiperpolarizabilidade de nanoclusters de cobre	49
4.2.3	Comportamento temporal das medidas de HRS	50
4.2.4	Padrão de radiação para os nanoclusters de cobre	52
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56

REFERÊNCIAS	57
APÊNDICE A – O TENSOR SUSCEPTIBILIDADE	59

1 INTRODUÇÃO

A óptica pode ser classificada de maneira simplificada como um campo da física que estuda a geração, propagação, detecção e interação da luz com a matéria. Desta interação podem surgir vários fenômenos capazes de mudar as propriedades dos materiais interagentes. Até meados do século XX os experimentos eram realizados com fontes de luz cujos campos elétricos tinham amplitude muito menor que os campos interatômicos do material estudado. Às interações ocorridas neste tipo de experiências damos o nome de processos ópticos lineares. Dentre os processos ópticos lineares podemos citar a reflexão, a refração e a difração da luz.

Os processo ópticos não lineares, por outro lado, só começaram a ser observados experimentalmente a partir do ano de 1961. Quando apenas um ano após a invenção do LASER (do inglês **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation) por Maiman (MAIMAN, 1960), Franken e colaboradores (FRANKEN P.A.; HILL, 1961) conseguiram realizar um experimento no qual um cristal de quartzo ao ser atingido por um feixe laser de comprimento de onda de 694,2 nm gerou radiação com comprimento de onda igual ao do feixe incidente e outro com o dobro deste comprimento de onda. Este fenômeno ficou conhecido como geração de segundo Harmônico (**GSH**) e é considerado como o nascimento da Óptica Não Linear (**ONL**).

Os primeiros efeitos ópticos não lineares foram observados em estruturas cristalinas como o fosfato dihidrogenado de potássio (KH_2PO_4), mais conhecido como KDP, o fosfato de potássio titanio ($KTiOPO_4$), mais conhecido como KTP e o niobato de lítio ($LiNbO_3$). Esses materiais foram e continuam sendo usados como conversores de frequência em lasers graças à alta eficiência que apresentam em GSH. Materiais orgânicos, semicondutores, fibras ópticas, gases e metais também foram e continuam sendo usados para uma grande variedade de aplicações.

Nos anos seguintes ao experimento de Franken, o laser tornou-se uma ferramenta bastante útil para o desenvolvimento científico e a ONL despertou bastante interesse na comunidade científica, tornando possível o desenvolvimento de novos materiais que serviram de meio ativo para novos lasers operando em diversos comprimentos de onda e a implementação de novas técnicas experimentais que proporcionaram a descoberta de novos fenômenos não lineares como a geração de soma e de diferença de frequências, a absorção de dois fótons e a geração de terceiro harmônico.

Além de aplicações científicas, a ONL tornou-se bastante importante também em aplica-

ções tecnológicas. Alguns exemplos importantes são:

- O desenvolvimento de fibras ópticas com baixas perdas, de dispositivos para modulação e chaveamento óptico mais rápidos e a geração de pulsos ultracurtos, possibilitando a transmissão de dados em alta taxa de repetição e contribuindo para uma melhora significativa no setor de telecomunicações.
- O estudo e produção de sensores de temperatura e de gases, ideais para ambientes industriais e médicos que necessitem monitoramento da qualidade do ar ou identificação de poluentes.
- A obtenção de imagens de alta resolução para diagnósticos médicos de tecidos, células e estruturas corporais através de técnicas como microscopia de segundo e terceiro harmônicos e de tomografia por coerência óptica.
- O desenvolvimento de lasers em comprimento de onda que melhorem a eficácia de procedimentos cirúrgicos, uma vez que diferentes tipos de tecidos biológicos absorvem luz em comprimentos de onda específicos e ao usar o comprimento de onda correto, é possível ao cirurgião direcionar a energia a ser absorvida, evitando danos a tecidos saudáveis.

1.1 MOTIVAÇÃO

Todas essas aplicações da óptica não linear foram possíveis graças ao desenvolvimento de novas técnicas de caracterização e à busca por novos materiais com não linearidades altas, já que em geral, para o desenvolvimento de aplicações deve-se tentar maximizar algum efeito não linear e a solução mais apropriada é a utilização de materiais que realcem aquele efeito que se deseja selecionar. No entanto, muitas vezes, materiais que já apresentem as características desejadas não existem na natureza ou são ineficientes de forma que nos resta desenvolvê-los para que possam atender às nossas expectativas.

Nas últimas décadas, as nanopartículas metálicas e os nanoaglomerados de átomos metálicos tem despertado atenção e sido alvo de intensa investigação científica. O interesse nesse tipo de material vem de suas propriedades ópticas não lineares apresentarem grande potencial para aplicações científicas e tecnológicas (KASSAB, 2019) e de suas potencialidades de serem usadas como blocos de construção de arquiteturas mais elaboradas onde o arranjo de partículas

é crucial para dispositivos ópticos. Embora os sistemas contendo nanopartículas de ouro (Au) e prata (Ag) sejam os mais comumente explorados, compostos com nanopartículas de cobre e platina também tem sido investigados. É neste contexto que realizamos uma investigação das propriedades ópticas não lineares de segunda ordem de nanoaglomerados metálicos compostos por 7 átomos de cobre ligados por dimethylbezenethiol (DMTB). Os objetivos deste trabalho são:

1.2 OBJETIVOS

- Medir experimentalmente a hiperpolarizabilidade de primeira ordem de nanoaglomerados metálicos com sete átomos de cobre através da técnica de espalhamento Hiper-Rayleigh
- Analisar e discutir a origem física da não-linearidade das suspensões de nanoaglomerados.

1.3 ESTRUTURA

A escrita desta dissertação foi dividida em 4 capítulos conforme a organização a seguir:

- No capítulo 1 apresentamos algumas considerações iniciais sobre a importância da óptica não linear e a motivação para a realização deste trabalho, além dos objetivos e da estrutura desta dissertação.
- No segundo capítulo temos a fundamentação teórica, onde são apresentados os principais conceitos e alguns cálculos que servirão de base para o entendimento da Geração de Segundo Harmônico e das medidas de polarização.
- Uma breve apresentação sobre o material investigado neste trabalho e sobre as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização óptica serão apresentados no capítulo 3.
- no capítulo 4 apresentamos os resultados dos nossos estudos sobre HRS e os valores encontrados para a primeira hiperpolarizabilidade do material estudado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo discutimos a teoria da óptica não linear e descrevemos algumas relações matemáticas que servirão de base para o entendimento do fenômeno de geração de segundo harmônico (SHG), que é o fenômeno não linear estudado neste trabalho.

2.1 POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR

Quando uma onda eletromagnética incide em um meio material, ela provoca um deslocamento das cargas daquele meio e, deste deslocamento, ocorre o surgimento de momentos de dipolo elétrico induzidos. No caso da óptica linear (quando o campo aplicado tem intensidade suficiente apenas para a geração de efeitos lineares, como a refração, a absorção e a reflexão), esses momentos de dipolo são, tipicamente, proporcionais ao campo elétrico aplicado (GRIFITHS, 2014), de maneira que o momento de dipolo por unidade de volume, conhecido como polarização, pode ser escrito como (BOYD, 2020)

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

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica do meio.

Porém, quando o campo elétrico incidente tem grande amplitude, a relação entre o campo elétrico e a polarização deixa de ser linear e pode ser melhor descrita como uma generalização da equação 2.1. Nesse caso, a polarização deve ser escrita como uma série de potências do campo elétrico aplicado (BOYD, 2020)

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E(t)^2 + \chi^{(3)} E(t)^3 + \dots], \quad (2.2)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidos como susceptibilidades de segunda e terceira ordem respectivamente. Podemos verificar no apêndice A que a equação 2.2 na verdade é apenas uma simplificação útil para descrever a expansão para a polarização. Formalmente, a polarização e os campos elétricos são grandezas vetoriais enquanto que as susceptibilidades são tensores. Desta forma, uma expressão mais rigorosa para 2.2 relaciona a i -ésima componente de \mathbf{P} com as demais componentes do campo aplicado através da expressão mais geral

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.3)$$

Expressões análogas a 2.2 e 2.3 para modelar o comportamento microscópico da polarização são

$$\mu = \alpha f + \beta f^2 + \gamma f^3 + \dots, \quad (2.4)$$

e

$$\mu_i = \alpha_{ij} f_j + \beta_{ijk} f_j f_k + \gamma_{ijkl} f_j f_k f_l + \dots, \quad (2.5)$$

onde μ é o momento de dipolo, os coeficientes α , β e γ são chamados, respectivamente, de polarizabilidade e hiperpolarizabilidade de primeira e de segunda ordem e f é conhecido como campo local.

Podemos notar que a equação 2.2 ou sua análoga microscópica 2.4 têm como consequência a impossibilidade de geração de efeitos não lineares de ordem par em materiais que possuem simetria de inversão, já que usando, por exemplo 2.2 para calcular a energia de dipolo induzida pelo campo temos (GRIFFITHS, 2014):

$$U(E) = P \cdot E = \epsilon_0 \chi^{(1)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^3 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^4 + \dots, \quad (2.6)$$

mas, a energia do campo não pode mudar com a inversão do sentido do campo elétrico para meios centro-simétricos, ou seja $U(E) = U(-E)$, portanto

$$\epsilon_0 \chi^{(1)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^3 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^4 + \dots = \epsilon_0 \chi^{(1)} E^2 - \epsilon_0 \chi^{(2)} E^3 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^4 + \dots, \quad (2.7)$$

de onde concluímos que χ^2 , χ^4 , e todas as outras susceptibilidades de ordem par devem ser nulas. Com o mesmo argumento e usando 2.4 mostramos que o mesmo acontece com as hiperpolarizabilidades de ordem par para moléculas com a mesma simetria, porém como veremos na seção 2.5 materiais metálicos mesmo sendo centrossimétricos podem apresentar resposta não linear de segunda ordem graças ao que chamamos de quebra da centrossimetria. Veremos também na seção 2.2 que a equação 2.2 é usualmente o ponto de partida para o estudo dos efeitos não lineares pois, ela aparece na equação de ondas não linear como um termo fonte de novas componentes do campo eletromagnético.

2.2 RESPOSTA ÓPTICA NÃO LINEAR

Sabemos que todos os fenômenos eletromagnéticos são governados pelas Equações de Maxwell para os campos elétrico e magnético $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ (SHEN, 2002) que quando es-

critas no Sistema Internacional de Unidades (SI) tem a *forma* ¹

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}, \quad (2.11)$$

sendo \mathbf{E} e \mathbf{H} os vetores campo elétrico e campo magnético, \mathbf{D} e \mathbf{B} os vetores deslocamento elétrico e indução magnética, e ρ e \mathbf{J} as densidades de carga livre e de corrente, respectivamente. Uma vez que estamos interessados nas soluções que não possuem cargas ou correntes livres e em meios não magnéticos temos

$$\rho = 0, \quad (2.12)$$

$$\mathbf{J} = 0, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (2.14)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.15)$$

com \mathbf{P} e \mathbf{E} relacionados pela equação 2.2. Para encontrar a equação que rege os processos não lineares procederemos da maneira usual, onde tomamos o rotacional de 2.10, trocamos as derivadas de tempo e espaço na equação resultante, e usando as igualdades 2.8, 2.11, 2.13, 2.14 bem como a identidade vetorial

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E},$$

chegamos a

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (2.16)$$

¹ Neste texto são usadas letras em negrito para representar quantidades vetoriais.

Separando a polarização em suas partes linear e não linear $\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL}$ e substituindo em 2.15 podemos definir

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL},$$

onde

$$\mathbf{D}^{(1)} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(1)},$$

e escrever 2.16 na forma

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{(1)}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2}. \quad (2.17)$$

Definindo finalmente

$$\mathbf{D}^{(1)} = \epsilon_0 \epsilon^{(1)} \mathbf{E},$$

onde $\epsilon^{(1)}$ é a permissividade relativa do meio, encontramos a equação de ondas não linear

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2}. \quad (2.18)$$

Desta equação podemos verificar o porquê de a equação 2.2 ser geralmente o ponto de partida para o estudos dos fenômenos ópticos não lineares, já que o termo \mathbf{P}^{NL} surge como um termo gerador de novas componentes de frequência na equação de ondas não linear 2.18.

2.2.1 Processos ópticos não lineares de segunda ordem

Neste trabalho, daremos especial atenção à contribuição não linear do termo em segunda ordem para a polarização descrita pela equação 2.2. Portanto, considerando um meio material no qual fazemos incidir um campo elétrico composto por duas frequências distintas ω_1 e ω_2 que representaremos como

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c., \quad (2.19)$$

e assumindo que a contribuição de segunda ordem é do tipo

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E(t)^2, \quad (2.20)$$

encontramos, pela substituição de 2.19 em 2.20, que a polarização não linear de segunda ordem é dada por

$$P^2(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}],$$

$$+2E_1E_2^*e^{-i(\omega_1-\omega_2)t} + c.c.] + 2\epsilon_0\chi^{(2)}[E_1E_1^* + E_2E_2^*], \quad (2.21)$$

de onde prontamente observamos o aparecimento de polarizações em frequências distintas daquelas do feixe incidente (ω_1 e ω_2). Neste trabalho estudaremos a geração de segundo harmônico, que corresponde aos dois primeiros termos com frequências $2\omega_1$ e $2\omega_2$ na soma em 2.21.

Os outros termos nas frequências $\omega_1 + \omega_2$ e $\omega_1 - \omega_2$ são chamados respectivamente de geração de soma de frequências e geração de diferença de frequências (GSF e GDF) e o último termo não oscilante é classificado como um termo de retificação óptica. Uma maneira

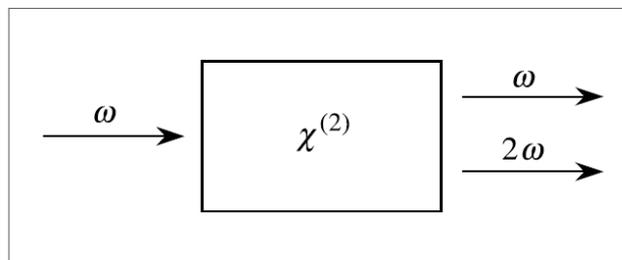


Figura 1 – Esquema de geração de segundo harmônico em um meio com $\chi^{(2)}$ diferente de zero.

de visualizar o processo de GSH está esquematizada na figura 1, onde consideramos agora um campo óptico monocromático com frequência ω e campo elétrico

$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c., \quad (2.22)$$

incidindo em um meio que possui susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ diferente de zero, de forma que a polarização $P^{(2)}(t) = \epsilon_0\chi^{(2)}E(t)^2$ resultará em

$$P^{(2)}(t) = (\epsilon_0\chi^{(2)}E^2e^{-2i\omega t} + c.c.) + 2\epsilon_0\chi^{(2)}EE^*. \quad (2.23)$$

A eq. 2.23 possui um termo oscilante com o dobro da frequência do feixe incidente e o termo de retificação óptica. Fisicamente, podemos considerar a geração de segundo harmônico como esquematizado na figura 2 onde dois fótons de frequência ω são destruídos e um fóton de frequência 2ω é simultaneamente criado em um processo quântico paramétrico que envolve o nível fundamental e níveis virtuais do sistema, representados respectivamente pela linha sólida e pelas linhas tracejada.

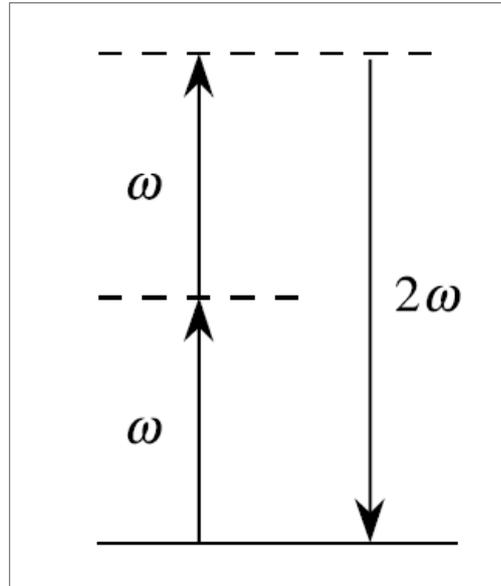


Figura 2 – Diagrama de níveis de energia descrevendo o processo de geração de segundo harmônico. Adaptado de (BOYD, 2020).

2.3 ESPALHAMENTO HIPER RAYLEIGH

A técnica do espalhamento hiper Rayleigh, ou do inglês Hyper Rayleigh Scattering (HRS) introduzida por (CLAYS K.; PERSOONS, 1991) tornou-se bastante utilizada em laboratórios de ONL devido à sua simplicidade. Esta técnica permite a medição da primeira hiperpolarizabilidade molecular a partir do espalhamento incoerente do segundo harmônico e como pode ser verificado em (CLAYS K.; HENDRICKX, 1995) apresenta vantagens em relação à técnica que era usada anteriormente conhecida como Técnica de Geração de Segundo Harmônico Induzido por Campo Elétrico ou do inglês **E**lectric-**F**ield-**I**nduced **S**econd **H**armonic (EFISH). Na técnica EFISH, a aplicação de um campo externo quebra a centrossimetria da solução e induz uma ordenação macroscópica das moléculas gerando uma orientação coletiva temporária e resultando em um sinal de segundo harmônico coerente no qual as contribuições individuais somam-se e o sinal tem alta eficiência. No HRS, por outro lado, nenhum alinhamento é necessário de forma que não existe aplicação de campos elétricos externos, permitindo a investigação de moléculas iônicas e octupolares.

O experimento que permite o uso da técnica de HRS consiste basicamente em fazer incidir um feixe de laser de alta potência no material não linear a ser analisado e medir a relação entre as intensidades do campo óptico de segundo harmônico (chamado de campo espalhado) e do campo incidente na amostra (chamado de campo fundamental). A intensidade da luz espalhada por N moléculas aleatoriamente distribuídas em um volume V pode ser escrita como

(CLAYS K.; HENDRICKX, 1995):

$$I(2\omega) = G \sum_s N_s \beta_s^2 I^2(\omega) \quad (2.24)$$

onde a constante de proporcionalidade G inclui todos os fatores teóricos e experimentais, como as correções de campo local e a eficiência da detecção, N_s e β_s são a concentração e a primeira hiperpolarizabilidade do componente s , e $I(\omega)$ é a intensidade da luz incidente.

2.3.1 Espalhamento microscópico

Na obtenção da equação 2.24 devemos realizar inicialmente o cálculo para o espalhamento de uma única molécula e usar esse resultado para o cálculo do espalhamento de uma coleção de moléculas não correlacionadas. Para isso iniciamos definindo os eixos cartesianos do laboratório (x, y, z) e os da molécula (ζ, η, ξ) com as orientações relativas definidas como na figura 3 com o eixo z formando um ângulo θ com o eixo ζ da molécula, o eixo η perpendicular ao plano $\zeta - z$ e a projeção de ζ no plano $x - y$ formando um ângulo ϕ com o eixo x .

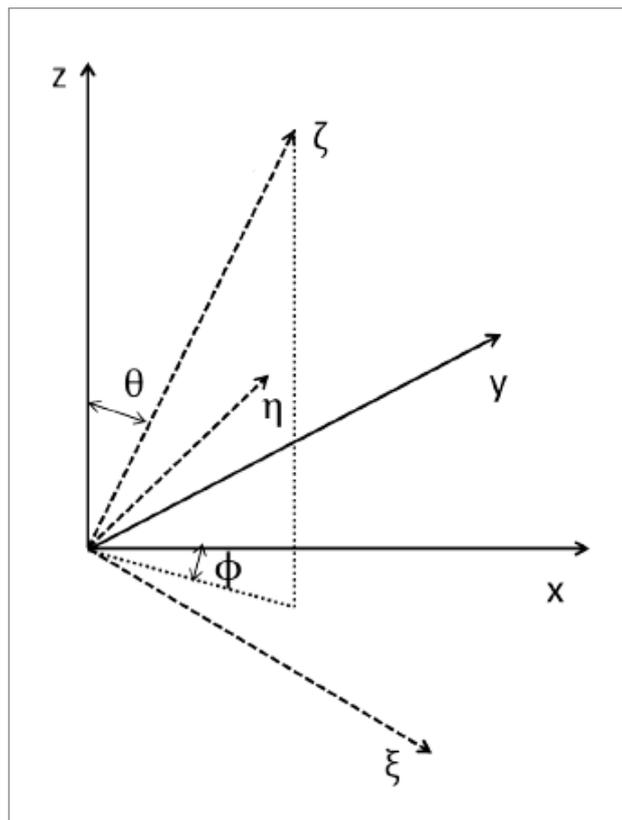


Figura 3 – Orientações relativas entre os eixos do laboratório e da molécula a ser estudada.

Usando os ângulos de Euler podemos montar as matrizes de transformação das coordenadas do laboratório para as da molécula como

$$T_{L \rightarrow M} = \begin{vmatrix} \cos(\phi)\cos(\theta) & \sin(\phi)\cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ \cos(\phi)\sin(\theta) & \sin(\phi)\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{vmatrix} \quad (2.25)$$

e das coordenadas da molécula para as do laboratório como

$$T_{M \rightarrow L} = \begin{vmatrix} \cos(\phi)\cos(\theta) & -\sin(\phi) & \cos(\phi)\sin(\theta) \\ \sin(\phi)\cos(\theta) & \cos(\phi) & \sin(\phi)\sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{vmatrix}. \quad (2.26)$$

Uma vez que não estamos interessados em efeitos de ordem maiores que dois, consideraremos que a i -ésima componente do momento de dipolo tem a forma

$$\mu_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} E_j + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \beta_{ijk} E_j E_k \quad (2.27)$$

e que o campo elétrico incidente na molécula tem polarização na direção z e propagação na direção y , tal que no sistema molecular obtemos (usando 2.25)

$$\begin{vmatrix} E_\zeta \\ E_\eta \\ E_\xi \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\sin(\theta)E_z \\ 0 \\ \cos(\theta)E_z \end{vmatrix} \quad (2.28)$$

aplicando agora a transformação dada por 2.26 temos as componentes do momento de dipolo no sistema de coordenadas do laboratório

$$\begin{aligned} \mu_x &= (\alpha_{33} - \alpha_{11})\cos(\phi)\cos(\theta)\sin(\theta)E_z + \beta_{333}\cos(\phi)\sin(\theta)\cos^2(\theta)E_z^2 \\ \mu_y &= (\alpha_{33} - \alpha_{11})\sin(\phi)\cos(\theta)\sin(\theta)E_z + \beta_{333}\sin(\phi)\sin(\theta)\cos^2(\theta)E_z^2 \\ \mu_z &= (\alpha_{11}\sin^2(\theta) + \alpha_{33}\cos^2(\theta))E_z + \cos^3(\theta)\beta_{333}E_z^2. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Do eletromagnetismo (MARION, 1972) temos que a intensidade de radiação de um dipolo a uma distância r da fonte é dada por

$$I = \frac{32\pi^2\mu^2}{\epsilon_0^3 c \lambda^4 r^2} \quad (2.30)$$

Podemos agora eliminar a dependência angular de μ calculando a probabilidade da molécula estar orientada numa dada direção e usar o valor esperado na equação 2.30. Para isso devemos calcular as integrais

$$\langle \mu_i^2 \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu_i^2 p(\theta) p(\phi) \sin\theta d\theta d\phi \quad (2.31)$$

com $p(\theta)$ e $p(\phi)$ sendo respectivamente as probabilidades do eixo de simetria da molécula estar entre os ângulos θ e $\theta + d\theta$ e entre ϕ e $\phi + d\phi$, que são dadas por

$$p(\theta)d\theta = \frac{1}{2}\text{sen}\theta d\theta, \text{ com } 0 \leq \theta \leq \pi \quad (2.32)$$

$$p(\phi)d\phi = \frac{1}{2\pi}d\phi, \text{ com } 0 \leq \phi \leq 2\pi. \quad (2.33)$$

Os resultados são

$$\langle \mu_x^2 \rangle = \langle \mu_y^2 \rangle = \frac{1}{15}(\alpha_{33} - \alpha_{11})^2 E_z^2 + \frac{1}{35}(\beta_{333})E_z^4 \quad (2.34)$$

$$\langle \mu_z^2 \rangle = \alpha_0^2 E_z^2 + \frac{4}{45}(\alpha_{33} - \alpha_{11})^2 E_z^2 + \frac{1}{7}(\beta_{333})E_z^4 \quad (2.35)$$

que quando substituídos em 2.30 e desconsideradas as partes que não contribuem para o espalhamento de segunda ordem nos dão as intensidades de luz de segundo harmônico emitidas por uma molécula nas direções x e z :

$$\langle I(2\omega) \rangle_x = \frac{6}{35}\beta_{333}^2 G(r)I_z^2(\omega) \quad (2.36)$$

$$\langle I(2\omega) \rangle_z = \frac{2}{35}\beta_{333}^2 G(r)I_z^2(\omega) \quad (2.37)$$

com

$$G(r) = 32 \frac{\pi^2}{\epsilon_0 c \lambda^4 r^2}. \quad (2.38)$$

2.3.2 Espalhamento macroscópico

Estenderemos a seguir este resultado para o caso de um conjunto macroscópico formado por N moléculas com orientações aleatórias distribuídas de forma homogênea em um volume V . Neste caso as polarizações das N moléculas com momentos de dipolo μ_i serão dadas por

$$P_i = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_i. \quad (2.39)$$

Considerando apenas a parte relacionada com o segundo harmônico nas equações 2.29 temos

$$P_i(2\omega) = B_i E_z^2 \quad (2.40)$$

onde os B_i são definidos como

$$\begin{aligned} B_x &= \frac{\beta_{333}}{V} \sum_{i=1}^N \cos(\phi_i) \text{sen}(\theta_i) \cos^2(\theta_i) \\ B_y &= \frac{\beta_{333}}{V} \sum_{i=1}^N \text{sen}(\phi_i) \text{sen}(\theta_i) \cos^2(\theta_i) \\ B_z &= \frac{\beta_{333}}{V} \sum_{i=1}^N \cos^3(\theta_i). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Ao calcularmos os valores médios dos B_i obteremos que $\langle B_i \rangle = 0$ e conseqüentemente a polarização macroscópica será nula. Porém como estamos tratando de moléculas em meio líquido, a intensidade da luz espalhada depende de flutuações orientacionais das moléculas dentro do meio (VERBIEST T.; KLAYS, 2009) podendo, portanto depender da variância da polarização $\langle P^2(2\omega) \rangle$ (JUNIOR, 2003). Calculando então $\langle B_i^2 \rangle$ e substituindo em $\langle P^2(2\omega) \rangle$ encontramos

$$\langle P_x^2(2\omega) \rangle = \langle P_y^2(2\omega) \rangle = \frac{1}{35V^2} N \beta_{333} E_z^4 \quad (2.42)$$

e

$$\langle P_z^2(2\omega) \rangle = \frac{1}{7V^2} N \beta_{333} E_z^4. \quad (2.43)$$

Finalmente, comparando estes resultados com a parte não linear das equações 2.34 e 2.35, podemos concluir que o espalhamento do segundo harmônico causado por flutuações nas orientações de um conjunto de N moléculas distribuídas aleatoriamente num volume V , é igual à soma do espalhamento de N moléculas individuais. Dessa forma, a intensidade de luz espalhada na frequência do segundo harmônico numa dada direção é dada por:

$$I(2\omega) = G \sum_s N_s \beta_s^2 I^2(\omega). \quad (2.44)$$

Em nosso trabalho onde tratamos do caso de apenas dois constituintes podemos escrever a equação 2.44 como

$$I(2\omega) = G(N_{sol} \beta_{sol}^2 + N_{mol} \beta_{mol}^2) I^2(\omega) \quad (2.45)$$

onde os subscritos sol e mol classificam respectivamente as concentrações e as hiperpolarizabilidades do solvente e do soluto. Veremos na seção 3.2 como podemos fazer uso da equação 2.45 para obtenção da primeira hiperpolarizabilidade β_{mol} com o uso do experimento de HRS através do método de referência interna (CLAYS K.; PERSOONS, 1991) e do método de referência externa (PAULEY M. A. ; GUAN, 1996). A molécula mais usada em experimentos deste tipo, por ter sinal suficientemente alto e o valor de β bem estabelecido na literatura é a parnitroanilina, PNA. Alguns exemplos de resultado de medidas realizadas com PNA diluída em

metanol estão ilustrados na figura 4, que foi retirada de (CLAYS K.; PERSOONS, 1991) e de onde podemos notar a dependência quadrática prevista na igualdade 2.45 para as seguintes concentrações em unidades de 10^{18} moléculas/cm³: curva A, 92; curva B, 46; curva C, 23; curva D, 9.2; curva E, 4.6; curva F, 1.8.

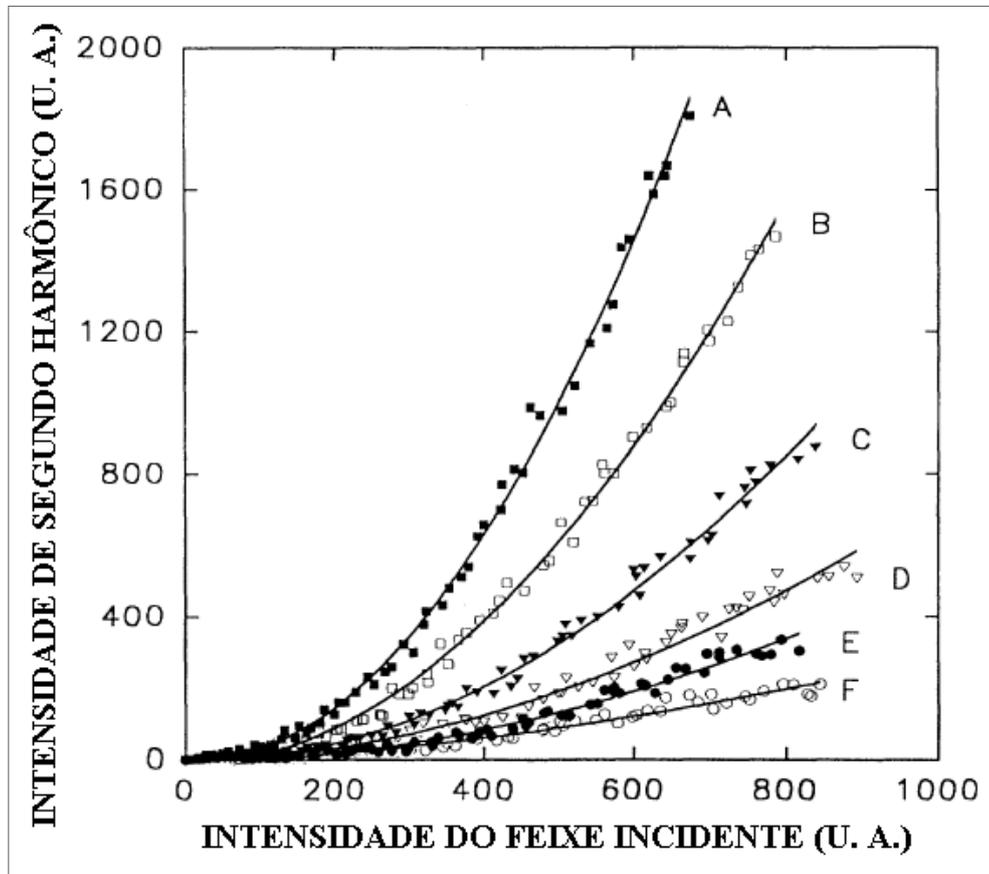


Figura 4 – Sinal de segundo harmônico para PNA em metanol para diferentes concentrações. Adaptado de (CLAYS K.; PERSOONS, 1991).

2.4 INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA

No estudo da interação entre a matéria e a radiação eletromagnética frequentemente utiliza-se um modelo bastante tradicional em óptica, conhecido como modelo de Lorentz, no qual um oscilador harmônico como o da figura 5 é utilizado para representar o átomo composto por um elétron que se encontra ligado ao núcleo por uma mola de constante elástica k . Neste trabalho utilizaremos a abordagem puramente clássica do modelo de oscilador harmônico, na qual tanto o campo eletromagnético quanto a posição do elétron serão tratados como variáveis clássicas (ZILIO, 2009). Existem também a abordagem semiclássica e a abordagem quântica (ZILIO, 2009), mas elas não serão tratadas neste trabalho.

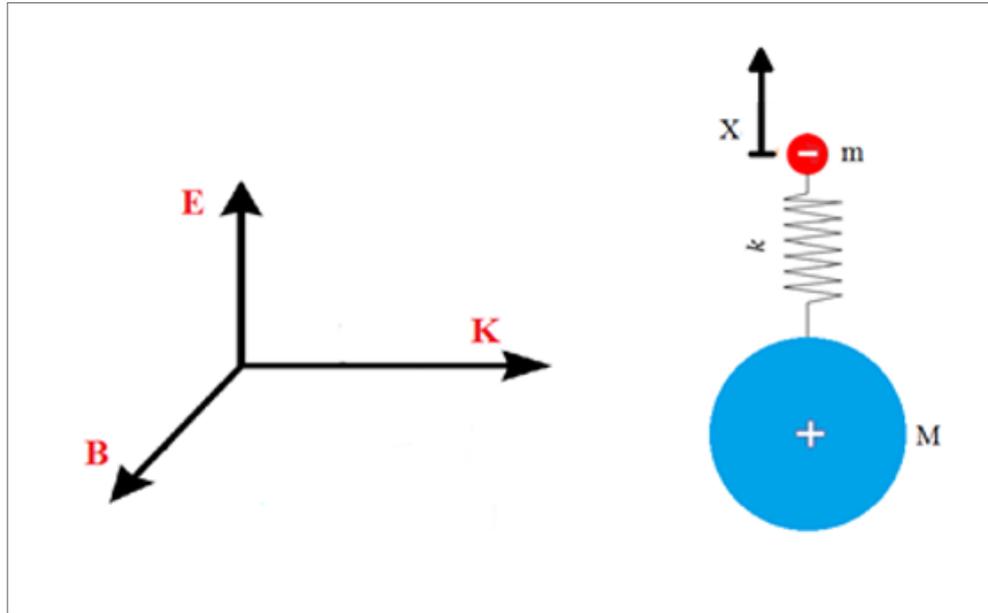


Figura 5 – Representação esquemática de um átomo como sistema oscilante com constante de mola k que é atingido por uma onda eletromagnética com campo elétrico linearmente polarizado na direção X .

2.4.1 A susceptibilidade linear

Considerando um sistema como ilustrado na figura 5, onde uma onda eletromagnética propagando na direção z com campo elétrico polarizado na direção x incide em um sistema massa-mola orientado na direção x , podemos escrever a equação mais geral de movimento na forma (BUTCHER P. N.; COTTER, 1990)

$$m[\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2x + (ax^2 + bx^3 + \dots)] = -eE(t), \quad (2.46)$$

onde x é o deslocamento da posição média do elétron de massa m , ω_0 é a frequência de ressonância, γ é uma constante de amortecimento, $-eE(t)$ é a força elétrica que dirige o movimento oscilatório da carga negativa, e usamos a notação onde o número de pontos acima da variável x indica a quantidade de vezes que ela foi derivada em relação ao tempo. Considerando por um momento que podemos ignorar os termos não lineares

$$ax^2 + bx^3 + \dots \quad (2.47)$$

a equação 2.46 assume a forma

$$m[\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2x] = -eE(t) \quad (2.48)$$

que é uma equação bem conhecida em textos de mecânica clássica e pode ser prontamente resolvida supondo para facilitar as contas que o campo elétrico e o deslocamento tem a forma

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.49)$$

$$x(t) = x_0 e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.50)$$

onde E_0 e x_0 são as amplitudes do campo e do deslocamento do elétron, respectivamente, ω é frequência do campo incidente e *c.c.* denota o complexo conjugado. Substituindo 2.49 e 2.50 em 2.48, e cancelando os termos da forma $e^{-i\omega t}$ obteremos a igualdade

$$-m x_0 [\omega^2 + 2i\omega\gamma - \omega_0^2] = -e E_0, \quad (2.51)$$

da qual isolamos x_0 , substituímos em 2.50, e usando as relações

$$P = -N e x \quad (2.52)$$

e

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (2.53)$$

obtemos a susceptibilidade linear

$$\chi^{(1)} = \frac{N e^2}{\epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma)} \quad (2.54)$$

Analisando as equações 2.49, 2.50, 2.52 e 2.53 prontamente podemos concluir que a polarização e conseqüentemente os dipolos oscilam na mesma frequência do campo óptico incidente e irradiam no interior do meio, modificando a maneira como a onda se propaga e gerando os bem conhecidos efeitos lineares no material. No entanto, este comportamento que pode ser visto no esquema da figura 6, é apenas uma aproximação que vale para um intervalo limitado de valores do campo elétrico nos quais o deslocamento x é pequeno e obedecem à equação 2.1. Separando a susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ dada pela igualdade 2.54 em suas partes real e imaginária encontramos

$$Re[\chi^{(1)}(\omega)] = \chi'(\omega) = \frac{N e^2}{\epsilon_0 m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\gamma\omega)^2} \quad (2.55)$$

$$Im[\chi^{(1)}(\omega)] = \chi''(\omega) = \frac{N e^2}{\epsilon_0 m} \frac{2\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\gamma\omega)^2} \quad (2.56)$$

ou, próximo à ressonância, onde podemos aproximar o denominador $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma$ da equação 2.54 por $D(\omega) = 2\omega_0(\omega - \omega_0 - i\gamma)$, temos:

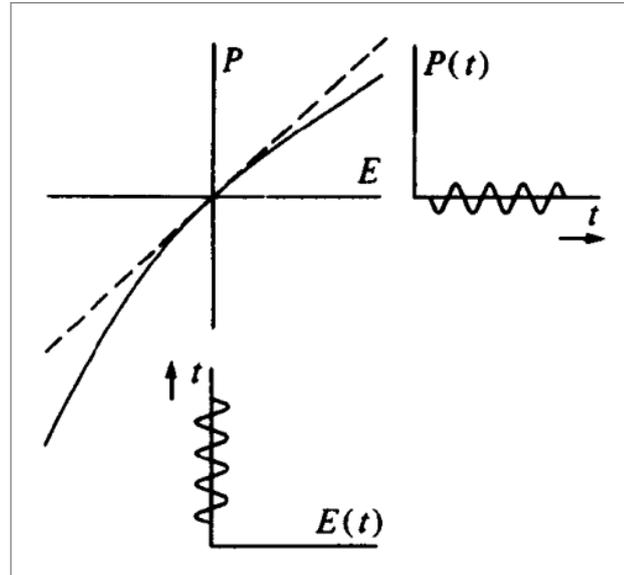


Figura 6 – Comportamento da polarização mostrado pela linha tracejada indicando que para campos incidentes relativamente pequenos a polarização tem comportamento aproximadamente linear.

$$\text{Re}[\chi^{(1)}(\omega)] = \chi'(\omega) = \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m \omega_0} \frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (2.57)$$

$$\text{Im}[\chi^{(1)}(\omega)] = \chi''(\omega) = \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m \omega_0} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}. \quad (2.58)$$

Podemos verificar o comportamento das equações 2.57 e 2.58 na figura 7. Note que o eixo vertical está normalizado, de forma que para obter o valor de $\chi^{(1)}$ deve-se multiplicar o valor que encontra-se no eixo vertical por $Ne^2/2\epsilon_0 m \gamma$.

2.4.2 A susceptibilidade não linear de segunda ordem

Ao contrário do caso linear, quando o campo incidente tem magnitude alta a polarização passa a ter o comportamento não linear ilustrado na figura 8. Neste regime os termos não lineares em 2.47 não podem mais ser desprezados e a equação de movimento para o sistema massa-mola tem a forma geral dada por 2.46. Esta equação não possui solução trivial, mas será suficiente para nossos propósitos usar a simplificação usual de considerar apenas os primeiros termos não harmônicos da perturbação. Esta abordagem é conhecida como uma extensão do Modelo de Lorentz e possui dois tipos de análise nas quais consideramos se o meio possui ou não simetria de inversão, mas como vimos na seção 2.1, os meios centrossimétricos não podem gerar efeitos não lineares de segunda ordem, que são importantes para este trabalho, portanto abordaremos neste texto apenas do caso de meios não centrossimétricos.

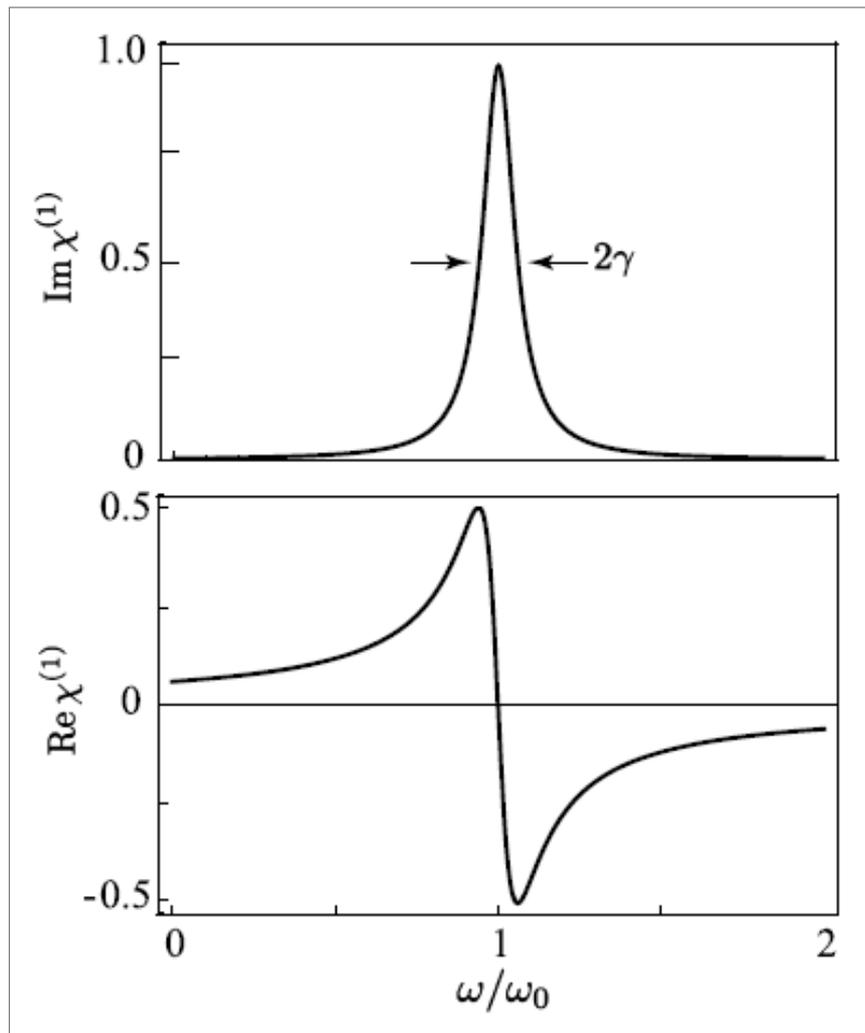


Figura 7 – Comportamento das partes imaginária e real da susceptibilidade linear previstos pelo modelo de Lorentz.

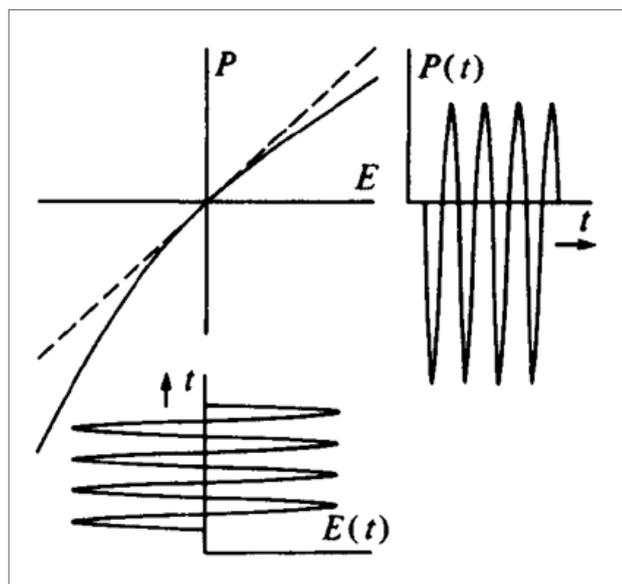


Figura 8 – comportamento da polarização mostrado pela linha cheia indicando que para campos incidentes relativamente altos a polarização assume comportamento não linear. Adaptado de (BOYD, 2020).

2.4.2.1 Meio não centrossimétrico

Ao tratarmos a situação física de um meio não centrossimétrico queremos resolver a equação

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + ax^2 = -eE(t)/m \quad (2.59)$$

na qual consideramos que a força restauradora é dada por

$$F_r(x) = -m\omega_0^2 x - max^2 \quad (2.60)$$

onde a é uma constante que caracteriza a magnitude da não linearidade. Esta forma matemática para a força restauradora pode ser entendida ao analisarmos que a energia potencial

$$U(x) = - \int F_r(x) dx \quad (2.61)$$

$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3}m\omega_0^2 ax^3 \quad (2.62)$$

corresponde ao caso no qual consideramos apenas o potencial harmônico e a primeira correção não harmônico para a função energia potencial ilustrada na figura 9.

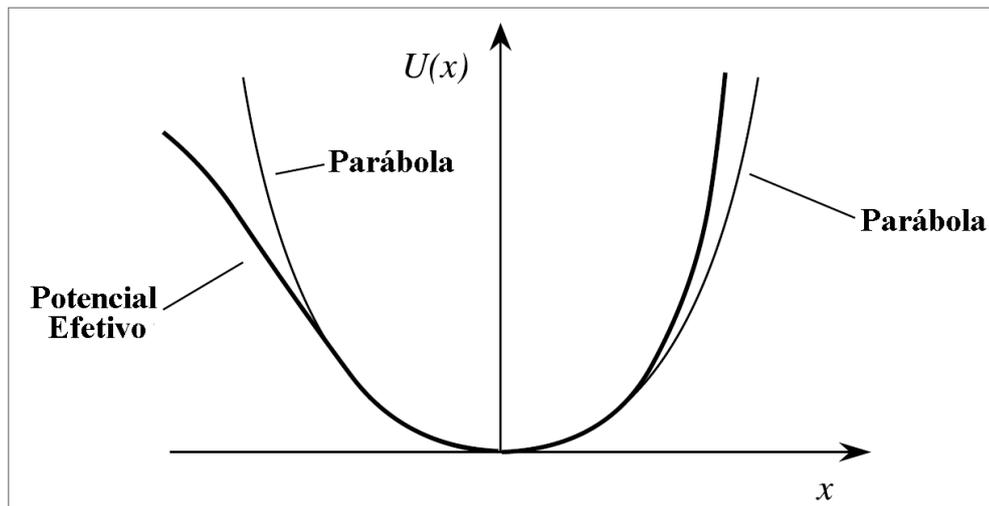


Figura 9 – Forma da Função energia potencial para meio não centrossimétrico comparado a uma parábola que seria a forma da força restauradora apenas com o termo harmônico. Adaptado de (BOYD, 2020).

Estamos interessados em calcular as susceptibilidades de segunda ordem e portanto consideraremos a forma mais geral do campo aplicado capaz de produzir todos os efeitos não lineares de segunda ordem

$$E(t) = E_1 e^{-\omega_1 t} + E_2 e^{-\omega_2 t} + c.c. \quad (2.63)$$

onde $E_1 = E(\omega_1)$ e $E_2 = E(\omega_2)$. Como não existe solução conhecida para a equação 2.59 sujeita a um campo na forma 2.63 consideraremos que os deslocamentos causados pelo campo são pequenos o suficiente para que o termo não linear ax^2 seja muito menor que o termo linear $\omega_0^2 x$ e resolveremos a equação 2.59 usando uma expansão perturbativa análoga à teoria de perturbação usada na mecânica quântica (SAKURAI, 2011), na qual substituímos $E(t)$ por $\lambda E(t)$ onde λ é um parâmetro que ao final dos cálculos será igualado a 1. A equação 2.59 torna-se

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + ax^2 = -\lambda eE(t)/m. \quad (2.64)$$

Tentaremos uma solução na forma da série de potências

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots \quad (2.65)$$

que para ser solução de 2.64 para qualquer λ deve satisfazer separadamente às seguintes equações para as diferentes potências de λ , λ^2 , λ^3 , etc:

$$\ddot{x}^{(1)} + 2\gamma\dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)} = -eE(t)/m \quad (2.66)$$

$$\ddot{x}^{(2)} + 2\gamma\dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} + a[x^{(1)}]^2 = 0 \quad (2.67)$$

$$\ddot{x}^{(3)} + 2\gamma\dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} + 2ax^{(1)}x^{(2)} = 0. \quad (2.68)$$

Notamos que a contribuição para o termo de primeira ordem $x^{(1)}$ em 2.66 obedece à uma expressão exatamente igual àquela que descreve as propriedades lineares e tem portanto uma solução do tipo

$$x^{(1)}(t) = x^{(1)}(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + x^{(1)}(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} \quad (2.69)$$

com as amplitudes $x^{(1)}(\omega_j)$ na forma

$$x^{(1)}(\omega_j) = -\frac{e}{m} \frac{E_j}{D(\omega_j)} \quad (2.70)$$

onde introduzimos o denominador

$$D(\omega_j) = \omega_0^2 - \omega_j^2 - 2i\omega_j\gamma. \quad (2.71)$$

Podemos agora resolver a equação 2.67 para obtermos a contribuição em $x^{(2)}$ na expressão 2.65 substituindo $[x^{(1)}]^2$ em 2.67. Como $[x^{(1)}]^2$ tem termos com as frequências $\pm 2\omega_1$, $\pm 2\omega_2$,

$\pm 2(\omega_1 + \omega_2)$, $\pm 2(\omega_1 - \omega_2)$ e 0, teremos diferentes soluções para cada uma dessas frequências. Para a frequência ω_1 , por exemplo, deveremos resolver a equação

$$\ddot{x}^{(2)} + 2\gamma\dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} = \frac{-a(eE_1/m)^2 e^{-2i\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)} \quad (2.72)$$

que supondo ter uma solução do tipo

$$x^{(2)}(t) = x^{(2)}(2\omega_1) e^{-2i\omega_1 t} \quad (2.73)$$

obtemos

$$x^{(2)}(2\omega_1) = \frac{-a(e/m)^2 E_1^2}{D(2\omega_1)D^2(\omega_1)} \quad (2.74)$$

com $D(\omega_j)$ definida como em 2.71. Cálculos análogos para outras frequências resultam em

$$x^2(2\omega_2) = \frac{-a(e/m)^2 E_2^2}{D(2\omega_2)D^2(\omega_2)} \quad (2.75)$$

$$x^2(\omega_1 + \omega_2) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_2}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \quad (2.76)$$

$$x^2(\omega_1 - \omega_2) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_2^*}{D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} \quad (2.77)$$

$$x^2(0) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_1^*}{D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} + \frac{-2a(e/m)^2 E_2 E_2^*}{D(0)D(\omega_2)D(-\omega_2)}. \quad (2.78)$$

Agora, usando um procedimento análogo ao da seção 2.4.1 após substituirmos a equação 2.70 nas expressões

$$P^{(1)}(\omega_j) = -Nex^{(1)}(\omega_j) \quad (2.79)$$

e

$$P^{(1)}(\omega_j) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega_j) E(\omega_j) \quad (2.80)$$

obtemos a susceptibilidade linear

$$\chi^{(1)}(\omega_j) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m D(\omega_j)}. \quad (2.81)$$

Da mesma maneira, substituindo 2.74 em

$$P^{(2)}(2\omega_1) = -Nex^{(2)}(2\omega_1) \quad (2.82)$$

e

$$P^{(2)}(2\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) E^2(\omega_j) \quad (2.83)$$

obtemos a susceptibilidade não linear de segunda ordem

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{Nae^3}{\epsilon_0 m D(2\omega_1) D^2(\omega_1)} \quad (2.84)$$

ou, colocando em função de $\chi^{(1)}(\omega_1)$:

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{\epsilon_0^2 m a}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(2\omega_1) [\chi^{(1)}(\omega_1)]^2 \quad (2.85)$$

É importante observar que $\chi^{(2)}$ possui algumas características notáveis, são elas:

- Tem duas frequências de ressonância em ω_0 e $\omega_0/2$ tendo portanto duas regiões de dispersão como mostramos na figura 10
- χ^2 é proporcional à densidade N, portanto respostas de segunda ordem serão sensíveis à concentração das moléculas.

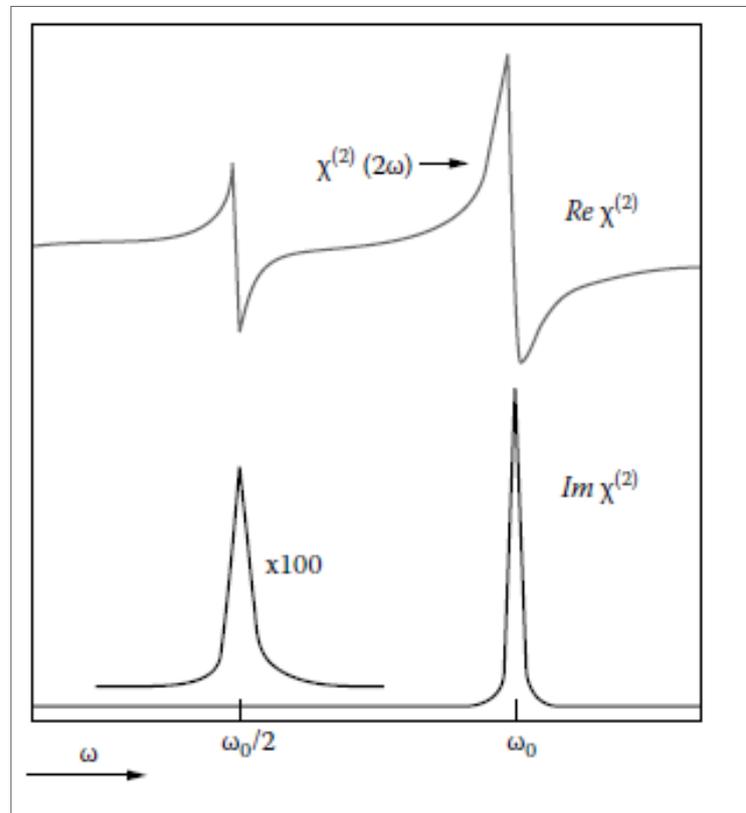


Figura 10 – Variação das partes real e imaginária da susceptibilidade de segunda ordem.

2.5 ORIGENS DA RESPOSTA DE SEGUNDO HARMÔNICO EM MATERIAIS METÁLICOS

Vimos na seção 2.1 que não deveria existir resposta óptica não linear de segunda ordem para materiais centrossimétricos, de forma que como as partículas metálicas se encaixam nesta categoria não deveriam apresentar resposta de GSH, porém inúmeros experimentos realizados nas últimas décadas com partículas de ouro e prata mostraram que na verdade elas apresentam grandes valores para as hiperpolarizabilidades de primeira ordem. A explicação para este aparente paradoxo pode ser encontrada na excitação coletiva de elétrons da banda de condução das partículas metálicas, fenômeno conhecido como Ressonância de Plasmons de Superfície ou SPR (OCAS, 2017) e a resposta pode estar associada à quebra de simetria da partícula que pode ser de natureza volumar ou superficial como explicado por exemplo por (JHA, 1965) que analisa um conjunto auto-consistentes das equações de Maxwell e da equação clássica de Boltzmann para os campos eletromagnéticos e a distribuição de elétrons de condução do material. A abordagem utilizada considera os elétrons livres em todo o interior do metal, sujeitos a uma barreira de potencial na superfície e resolve as equações para campos variando tanto com a frequência da onda incidente como para a frequência de segundo harmônico. O resultado encontrado é que uma onda de luz de alta intensidade proveniente de um laser pode gerar uma quantidade suficientemente forte de luz de segundo harmônico resultante de uma polarização que pode surgir apenas da superfície metálica analisada ou do volume da partícula.

Alguns anos depois (AGARWAL G.S.; JHA, 1982) apresentaram uma teoria tratando da SHG em superfícies metálicas na tentativa de explicar experimentos que indicavam aumento do sinal de SHG graças a excitações ressonantes de plasmons de superfície pela onda incidente. Como de costume, as distribuições de campos foram obtidas resolvendo as Equações de Maxwell para as ondas incidente e de segundo harmônico e através das expressões para a polarização foi possível concluir que os termos de superfície e de volume levam a diferentes distribuições angulares de potência, gerando respectivamente os bem conhecidos padrões de radiação de dipolos e quadropolos elétricos (AGARWAL G.S.; JHA, 1982).

Experimentalmente, vários trabalhos comprovaram os resultados teóricos nas últimas décadas para partículas de ouro e prata. (NAPPA J.; REVILLOD, 2005), por exemplo relatou padrões de radiação de dipolo e de quadropolo para partículas de ouro de 20 nm e 80 nm de diâmetro, respectivamente, demonstrando que para nanopartículas de ouro o processo de GSH tem origem de dipolo elétrico puro para as partículas menores e que o quadropolo começa a se manifestar à medida que o tamanho das partículas aumenta, como podemos verificar nas

figuras 11 e 12

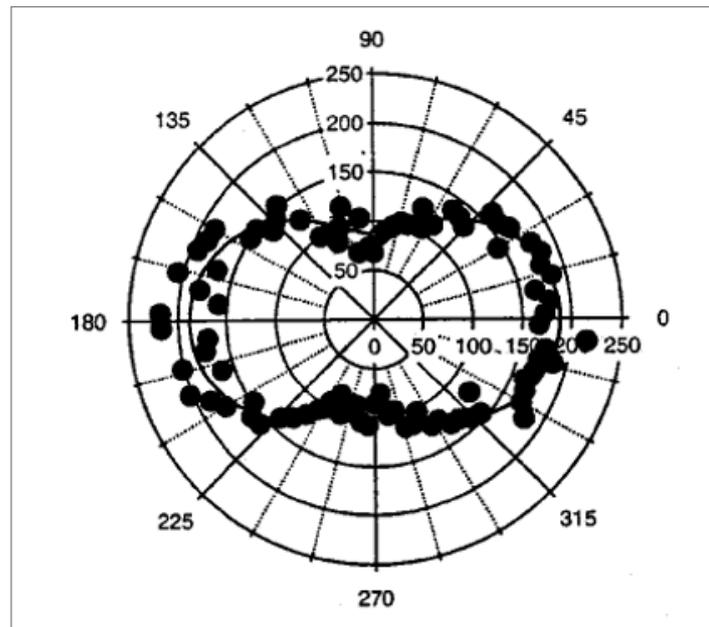


Figura 11 – Gráfico polar retirado de (NAPPA J.; REVILLOD, 2005) onde vemos a intensidade da resposta de GSH em função do ângulo de polarização apresentando o comportamento característico de um dipolo elétrico para partículas de ouro com diâmetro de 20 nm.

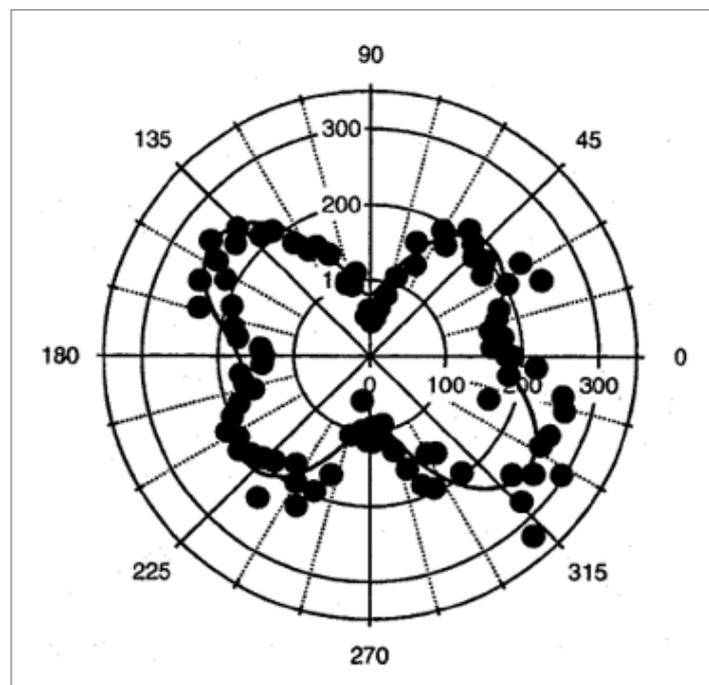


Figura 12 – Gráfico polar retirado de (NAPPA J.; REVILLOD, 2005) do qual podemos verificar o comportamento característico de um quadrupolo elétrico para a resposta de GSH de partículas de ouro com diâmetro de 80 nm..

Dois anos depois (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) relatou um comportamento parecido para partículas de prata de 20 nm, 40 nm, 60 nm e 80 nm. Os resultados mostraram a mudança de comportamento entre as respostas de dipolo e quadrupolo elétrico em função do tamanho das partículas como pode ser visto nas imagens 13, 14, 15 e 16

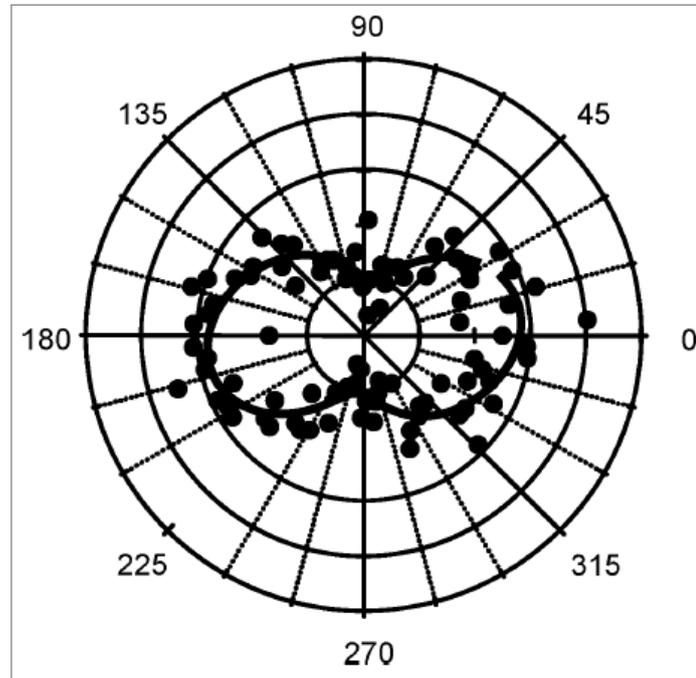


Figura 13 – Gráfico retirado de (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) mostrando o comportamento característico de dipolo elétrico para a resposta de GSH em partículas de prata com diâmetro de 20 nm.

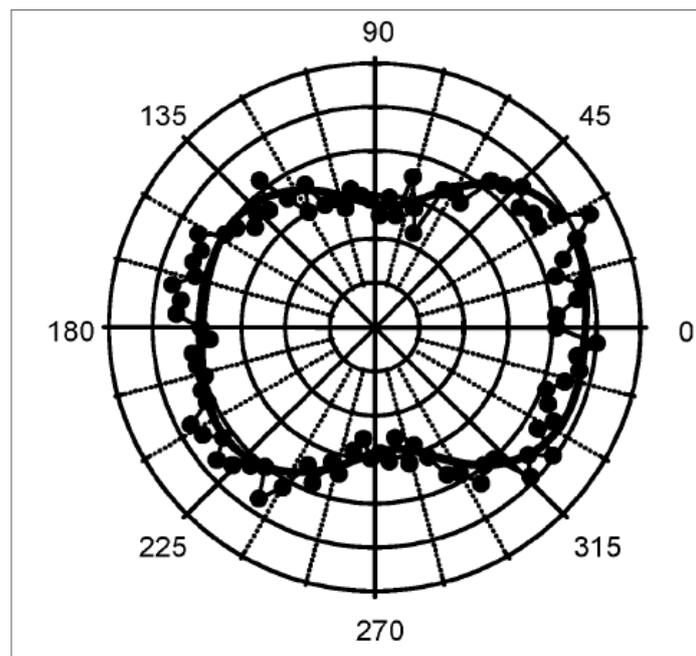


Figura 14 – Gráfico retirado de (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) mostrando o comportamento característico de dipolo elétrico para a resposta de GSH em partículas de prata com diâmetro de 40 nm.

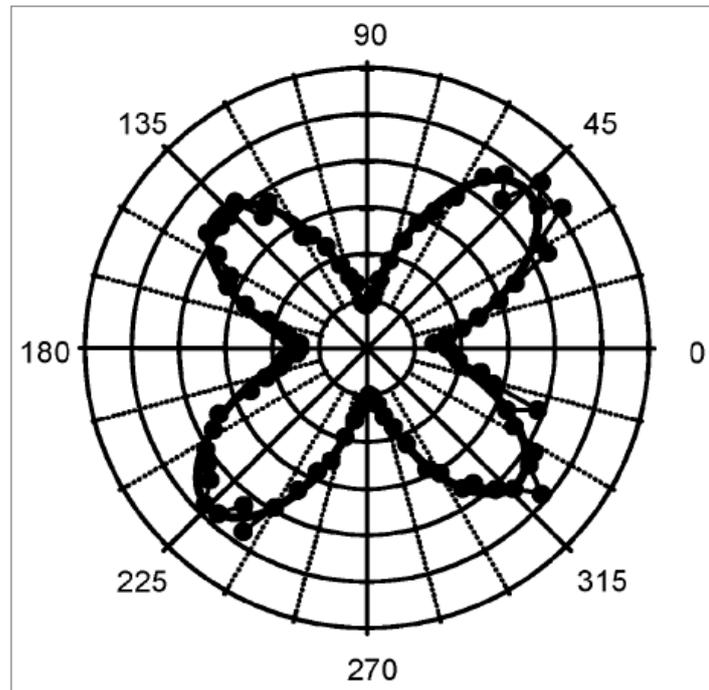


Figura 15 – Gráfico polar retirado de (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) do qual podemos verificar o comportamento de quadrupolo elétrico para partículas de prata com diâmetro de 60 nm.

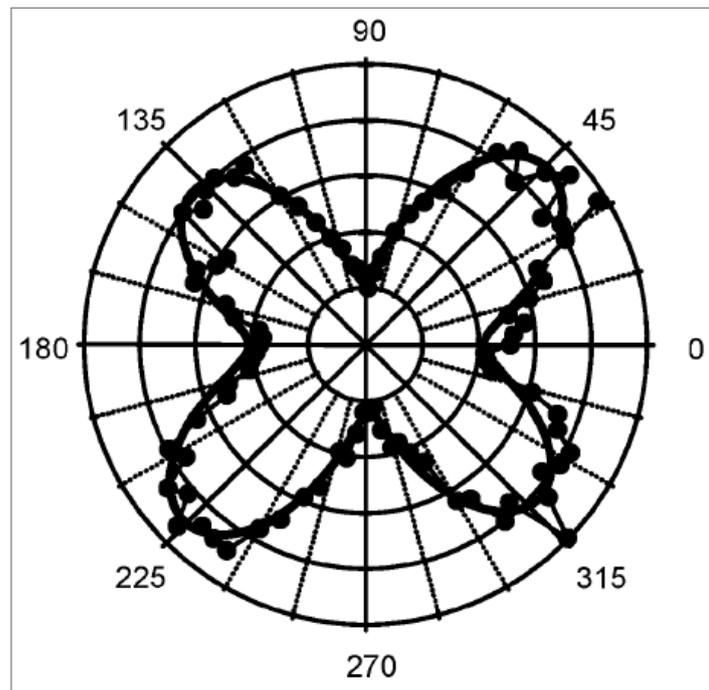


Figura 16 – Gráfico polar retirado de (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) mostrando o comportamento de quadrupolo elétrico para partículas de prata com diâmetro de 80 nm.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 NANOCLUSTERS DE COBRE

Os nanoclusters são aglomerados de poucos átomos que geraram bastante interesse em pesquisa científica, pois devido às suas propriedades ópticas são bastante úteis em aplicações tecnológicas. Alguns exemplos de tais aplicações são:

- Detecção de moléculas, biomoléculas ou íons através do uso de nanoclusters de metais nobres baseados na extinção da luminescência, como relatado por (SHIBU E. S.; PRADEEP, 2007) onde aglomerados de 15 átomos de ouro ligados por quitosana foram capazes de detectar íons de Cu^{2+} com sensibilidade de 1 parte por milhão em amostras de água potável, ou baseadas na mudança de cor da luminescência, como relatado por (MATHEW A.; SAJANLAL, 2012) onde Hg^{2+} ou TNT puderam ser detectados graças a NCs de prata com 15 átomos que passaram de luminescência vermelha para verde após exposição a esses materiais.
- Aplicações biológicas tais como o tratamento antibacteriano através do uso de aglomerados de prata que penetram nas células e as matam, ou terapia foto térmica para tratamento de câncer através do uso de NCs de ouro que ao serem direcionados para a área do tumor podem gerar calor suficiente para matar células cancerígenas ao receberem luz de um laser externo.

Neste trabalho buscamos caracterizar o comportamento não linear de segunda ordem de nanoaglomerados metálicos $Cu_7(DMTB)_6$ compostos por 7 átomos de cobre ligados por dimethylbezenethiol (DMTB). Todas as amostras utilizadas foram sintetizadas pelo grupo do professor Amitava Patra (KOLAY S.; MAITY, 2021) na Escola de Ciências dos Materiais, da Associação Indiana para o Cultivo da Ciência, utilizando o processo de automontagem, associado à organização espontânea dos componentes em estruturas ordenadas ou agregados. Os nanoaglomerados obtidos foram projetados com composições idênticas de cobre e controle preciso dos ligantes de superfície, que diferem entre si apenas pela posição de um grupo $-CH^3$ no ligante DMTB. Esta diferença de posição das estruturas dos ligantes, que podem ser visualizadas nas partes A, B e C da figura 17 é responsável por diferentes morfologias que foram chamadas pelo autor de bastonetes, plaquetas e fitas. Os bastonetes foram formados

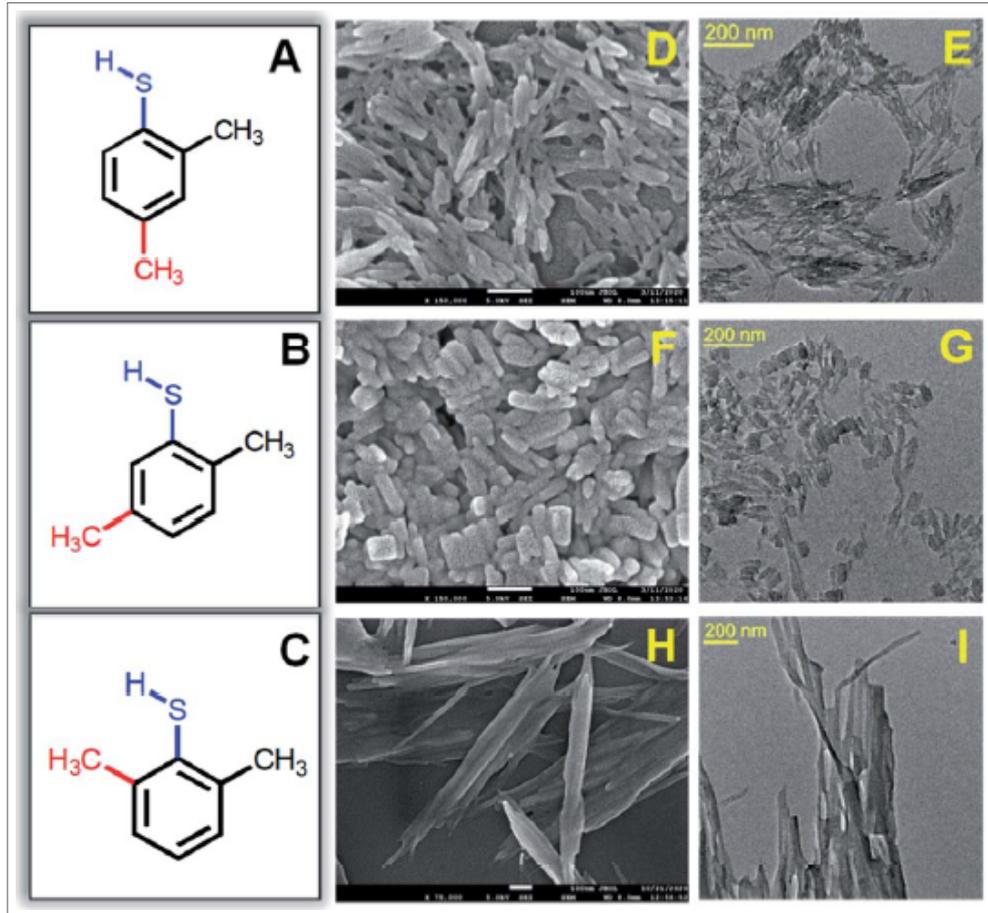


Figura 17 – Figura retirada de (KOLAY S.; MAITY, 2021) mostrando as estruturas de (A) 2,4- (B) 2,5- e (C) 2,6-DMBT . Imagens MEV e MET de bastonetes (D and E), plaquetas (F and G) e fitas (H and I) respectivamente. A barra branca das imagens MEV tem comprimento de 100 nm.

na presença de 2,4-DMTB e tem comprimento médio de $66 \pm 2,1$ nm e largura de $15 \pm 1,1$ nm. Mudando o ligante para 2,5-DMBT foram formadas plaquetas com comprimento médio de $46 \pm 2,5$ nm e largura de $25 \pm 1,8$ nm. E finalmente, na presença do ligante 2,6-DMBT foram formadas fitas com comprimento médio de aproximadamente 1 mm e largura de $31 \pm 2,5$ nm. Esses resultados podem ser visualizados nas imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da figura 17, sendo as partes D e E referentes aos bastonetes, as partes F e G referentes às plaquetas e as partes H e I referentes às fitas. Imagens geradas com microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram usadas para analisar o tamanho dos nanoaglomerados e a forma como eles estão distribuídos nas estruturas automontadas. Os resultados mostram uma distribuição uniforme de nanoaglomerados com 1 nm de comprimento, como podemos visualizar nas figuras 18 e 19.

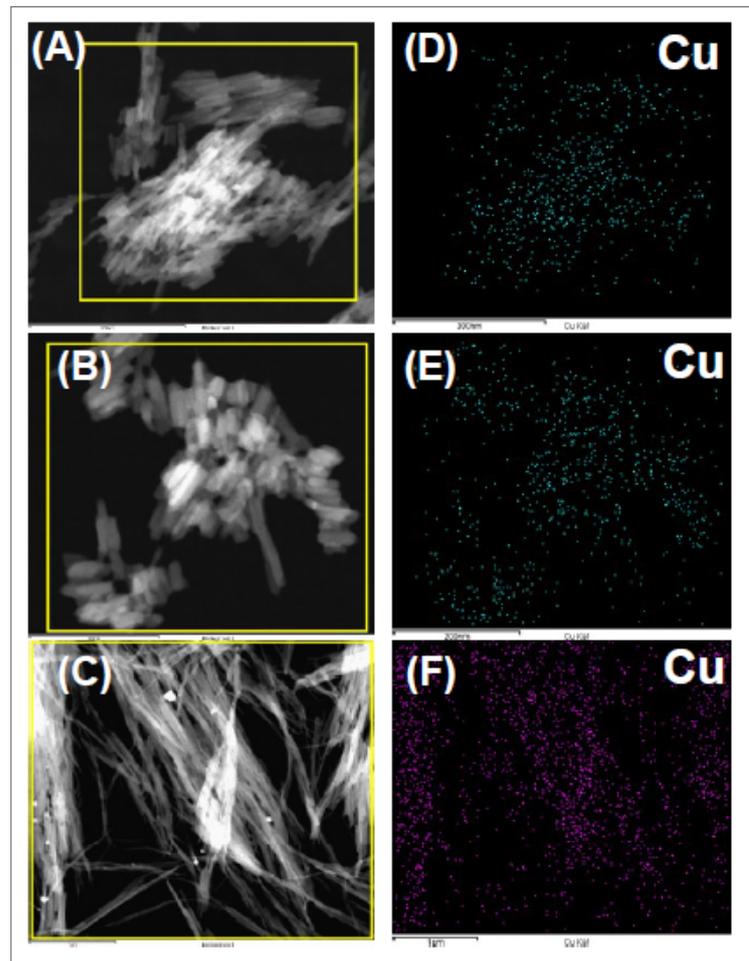


Figura 18 – Figura retirada de (KOLAY S.; MAITY, 2021) mostrando imagens de MET para os bastonetes, plaquetas e fitas respectivamente.

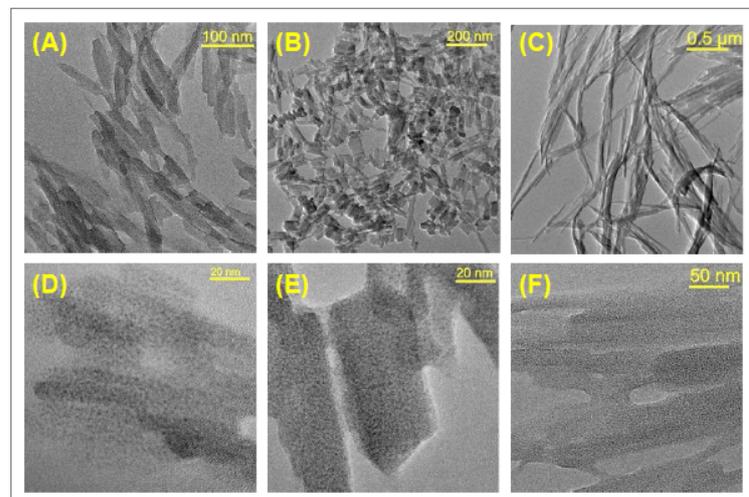


Figura 19 – Figura retirada de (KOLAY S.; MAITY, 2021) mostrando imagens de MET de bastonetes (imagens A e D), plaquetas (imagens B e E) e fitas (imagens C e F) formadas por nanoaglomerados de cobre com tamanhos de 1 nm.

3.2 MÉTODO DE MEDIDA DA PRIMEIRA HIPERPOLARIZABILIDADE

A equação 2.45 pode ser usada para a determinação do valor da primeira hiperpolarizabilidade β_{mol} . Para isso existem dois procedimentos experimentais que são conhecidos como o Método de Referência Interna (MRI) (CLAYS K.; PERSOONS, 1991) e o Método de Referência Externa (MRE) (PAULEY M. A. ; GUAN, 1996). Estes dois procedimentos usam o fato de existirem apenas duas variáveis desconhecidas na equação 2.45, a saber, a constante de proporcionalidade G e a Hiperpolarizabilidade β_{mol} , já que os valores para $I(2\omega)$ e $I(\omega)$ são medidos durante a realização do experimento, N_{sol} e N_{mol} são controlados pelo experimentador e β_{sol} pode facilmente ser obtido na literatura para os principais solventes conhecidos.

3.2.1 O MÉTODO DE REFERÊNCIA INTERNA

O princípio do Método de Referência Interna é a realização de um número i de experimentos nos quais varia-se a concentração do soluto e mede-se $I(2\omega)/I^2(\omega)$ obtendo-se uma coleção de pontos $C_i = I_i(2\omega)/I^2(\omega)$

$$\begin{aligned}
 C_1 &= G(\beta_s^2 N_s + \beta_m^2 N_1) \\
 C_2 &= G(\beta_s^2 N_s + \beta_m^2 N_2) \\
 C_3 &= G(\beta_s^2 N_s + \beta_m^2 N_3) \\
 &\vdots \\
 C_n &= G(\beta_s^2 N_s + \beta_m^2 N_i)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

com os quais podemos traçar o gráfico de $I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função de N_{mol} , como pode ser visto na figura 20. Este gráfico será uma reta com coeficientes linear A e angular B

$$A = GN_s\beta_s^2 \tag{3.2}$$

$$B = G\beta_m^2 \tag{3.3}$$

de onde pode-se calcular o valor de G através da expressão 3.2

$$G = \frac{A}{N_s\beta_s^2} \tag{3.4}$$

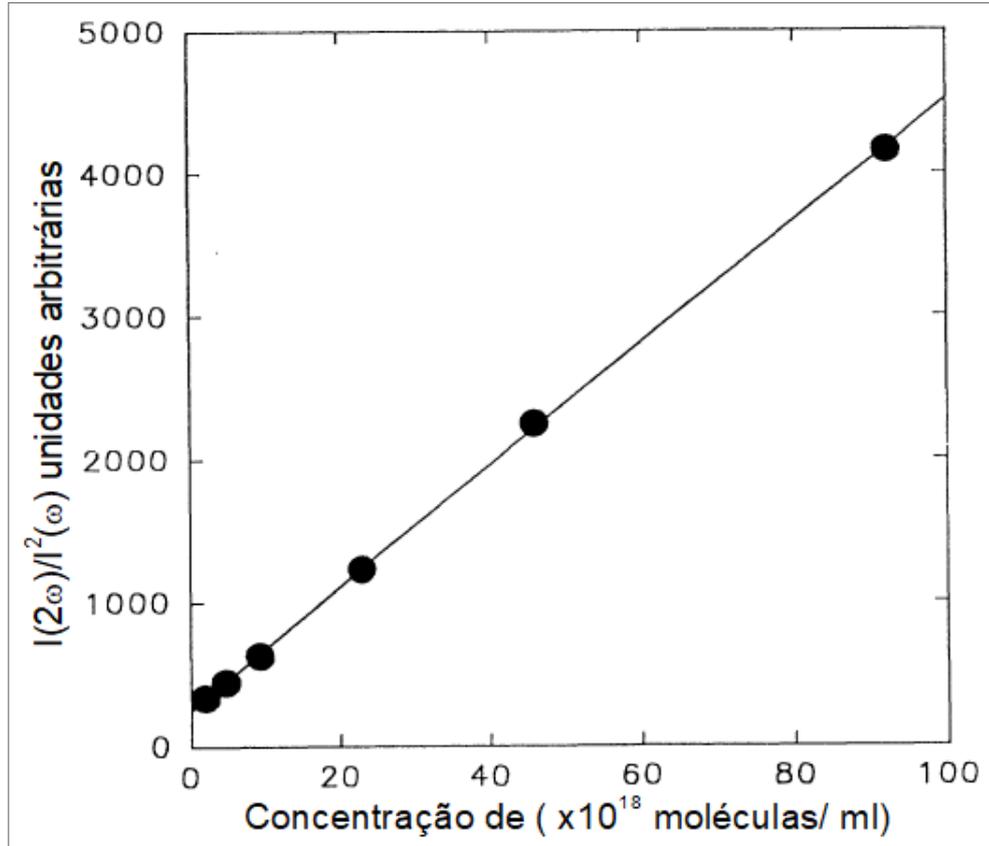


Figura 20 – Figura retirada de (CLAYS K.; PERSOONS, 1991) mostrando o gráfico obtido com o MRI para a molécula de PNA.

e substituir na equação 3.3 para obter o valor de β_m :

$$\beta_m = \left(\frac{BN_s \beta_s^2}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

3.2.2 O MÉTODO DE REFERÊNCIA EXTERNA

De forma análoga ao MRI, o MRE utiliza a dependência quadrática da equação 2.45 para a determinação de β_{mol} . Porém no MRE o experimento é realizado duas vezes, medindo-se inicialmente o sinal do HRS para um composto de referência devidamente caracterizado e com valor de β conhecido na literatura para o comprimento de onda usado na excitação. Logo em seguida utilizando a mesma configuração e as mesmas condições experimentais, para que se possa considerar o fator G como constante, mede-se o sinal do HRS para o soluto em estudo. Classificando, portanto o material de referência com o subscrito c (que vem de β conhecido) e o material em estudo com o subscrito d (de β desconhecido), teremos agora dois conjuntos de pontos análogos aos da equação 3.1, com os quais podemos traçar dois

gráficos de $I(2\omega)/I_2(\omega)$ em função de N_c e em função de N_d , respectivamente, como nas figuras 21 e 22.

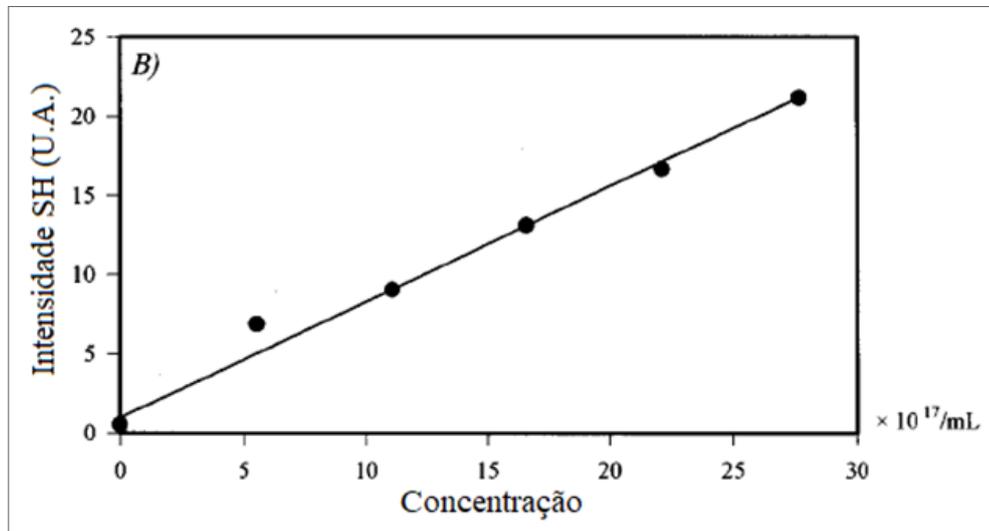


Figura 21 – Figura retirada de (PAULEY M. A. ; GUAN, 1996) mostrando o gráfico obtido com o MRE para a molécula PNA.

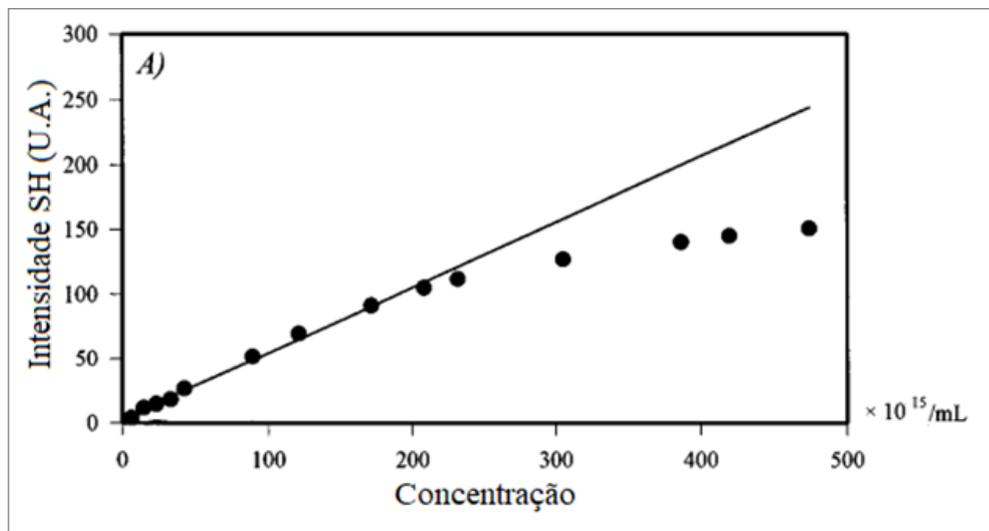


Figura 22 – Figura retirada de (PAULEY M. A. ; GUAN, 1996) mostrando o gráfico obtido com o MRE para molécula derivada de tricrianovinitiofeno.

Estes gráficos terão coeficientes angulares

$$B_c = G\beta_c^2 \quad (3.6)$$

e

$$B_d = G\beta_d^2 \quad (3.7)$$

de forma que ao eliminar a constante G das equações acima, poderemos determinar o valor de β_d em função de β_c :

$$\beta_d = \sqrt{\beta_c^2 \frac{B_d}{B_c}} \quad (3.8)$$

Este método tem a vantagem de podermos relacionar diretamente os coeficientes angulares B_c e B_d dos dois gráficos, eliminando a necessidade de usar os valores de β_s e dos coeficientes lineares A_c e A_d e de calcular o valor de G , aumentando a confiabilidade dos resultados (SANTOS, 2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 APARATO EXPERIMENTAL

Todas as medidas realizadas nesta pesquisa ocorreram no Laboratório de Óptica Não Linear e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco com o uso do aparato experimental esquematizado na figura 23. Os componentes usados na realização do experimento foram:

- A fonte de luz, um Oscilador Paramétrico Óptico OPOTEK vibrant 355 LD operando em 1064 nm e gerando pulsos a uma taxa de repetição de 10 Hz.
- Polarizadores P_1 e P_2 utilizados para o controle de intensidade da luz incidente na amostra.
- Divisor de feixe D que reflete uma pequena fração do feixe incidente, direcionada para o detector de referência D_1 .
- Lente de focalização L_1 com comprimento focal de 3,5 cm, usada para focalizar o feixe de excitação no centro da cubeta com a amostra.

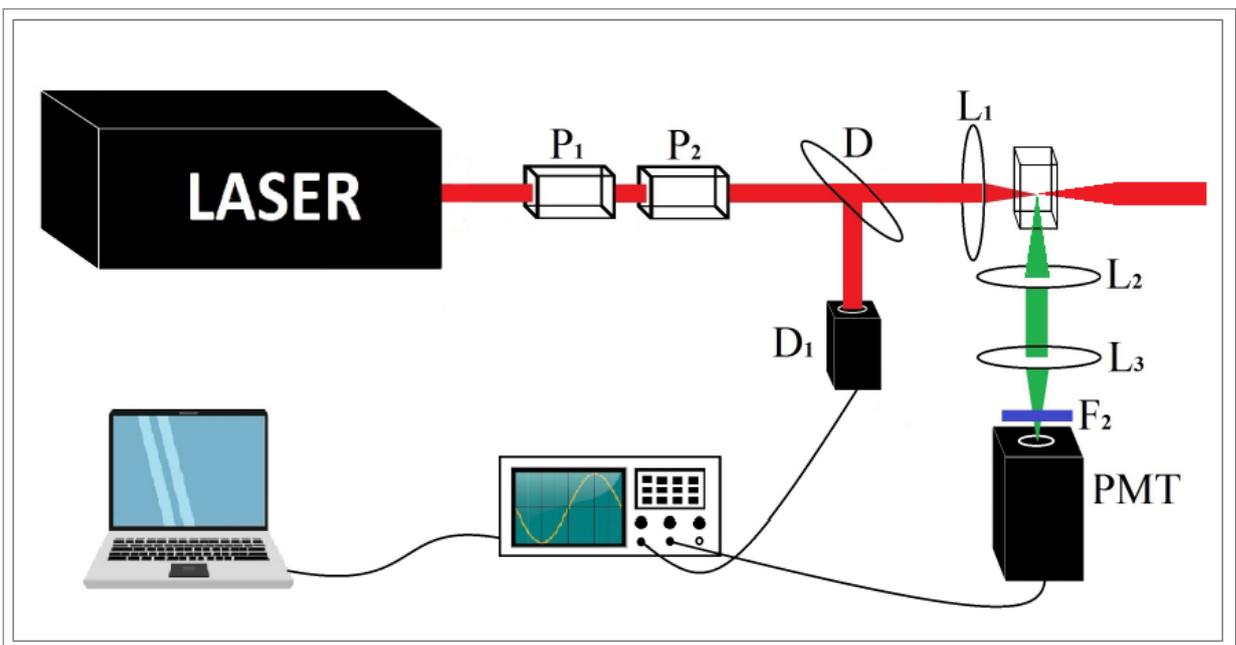


Figura 23 – Aparato experimental usado para realização das medidas de hiperpolarizabilidade.

- Cubeta de quartzo com comprimento óptico de 10 mm e altura de 35 mm com tampa em teflon para evitar alterações na concentração das amostras por evaporação do solvente.
- Lentes L_2 e L_3 com comprimentos focais de 5 cm, posicionadas de forma que L_2 encontra-se com o ponto focal coincidindo com o centro da cubeta onde ocorre o espalhamento e serve para colimar a luz vinda da amostra, e L_3 focaliza o sinal na janela da fotomultiplicadora.
- Conjunto de filtros F_2 , usados para impedir que luz com comprimentos de onda diferentes de 532 nm possam incidir na entrada da Fotomultiplicadora.
- Fotomultiplicadora da marca Hamamatsu modelo H9305-03 com 1.4 ns de tempo de resposta e ganho nominal de 10^6 .
- Osciloscópio Tektronics de 200 MHz, modelo TDS 2022 B trigado com o sinal do próprio laser de bombeamento.

4.2 RESULTADOS

4.2.1 Primeira hiperpolarizabilidade da para-nitroanilina

O MRI descrito na seção 3.2.1, foi inicialmente usado para a medição da hiperpolarizabilidade da PNA diluída em etanol. A figura 24 obtida para uma concentração de 5×10^{19} moléculas/cm³ mostra o gráfico do tipo loglog com os pontos experimentais e um ajuste de onde obtivemos o valor de $B=1,957$ para a inclinação da reta, evidenciando o comportamento esperado da intensidade da luz do segundo harmônico em função da intensidade da luz incidente.

Já a figura 25 apresenta o gráfico de $I(2\omega)/I^2(\omega)$ como função das concentrações para a PNA. O comportamento linear esperado entre o coeficiente das intensidades e a concentração é observado e nos permite usar as equações 3.2 e 3.3 para estimar os valores do coeficiente linear ($A = 5,5 \times 10^{-3} \pm 4,2 \times 10^{-4}$) e angular ($B = 5,1 \times 10^{-22} \pm 1,8 \times 10^{-23}$) da reta obtida. Usando as igualdades 3.4, 3.5 e o valor de β encontrado na literatura ($\beta_{PNA_{Literatura}} = 25,2 \times 10^{-30} esu$) calculamos o valor de β para a PNA ($\beta_{PNA_{Experimental}} = 19 \times 10^{-30} esu$). Os valores estão, respectivamente, nas colunas 1 e 2 da Tabela 1 juntos com os valores experimentais para os nanoclusters de cobre obtidos na seção 4.2.2.

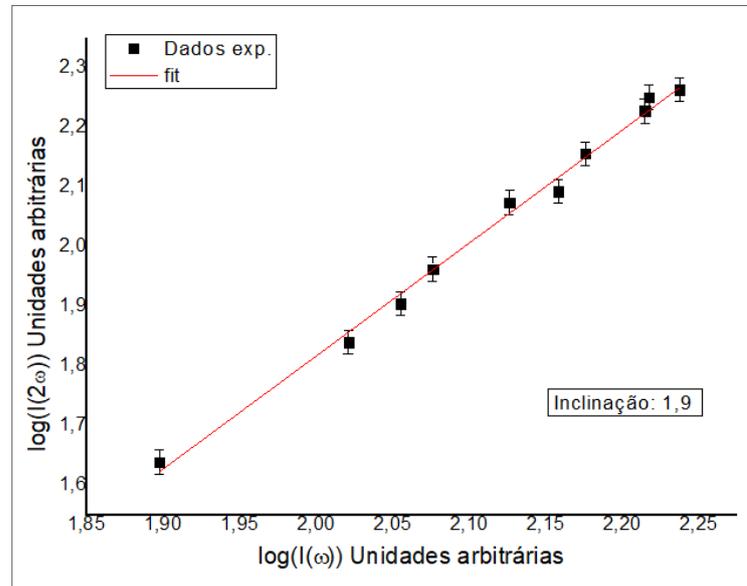


Figura 24 – Pontos experimentais representando o sinal de HRS da PNA diluída em etanol em função da intensidade incidente e linha sólida representando o ajuste teórico.

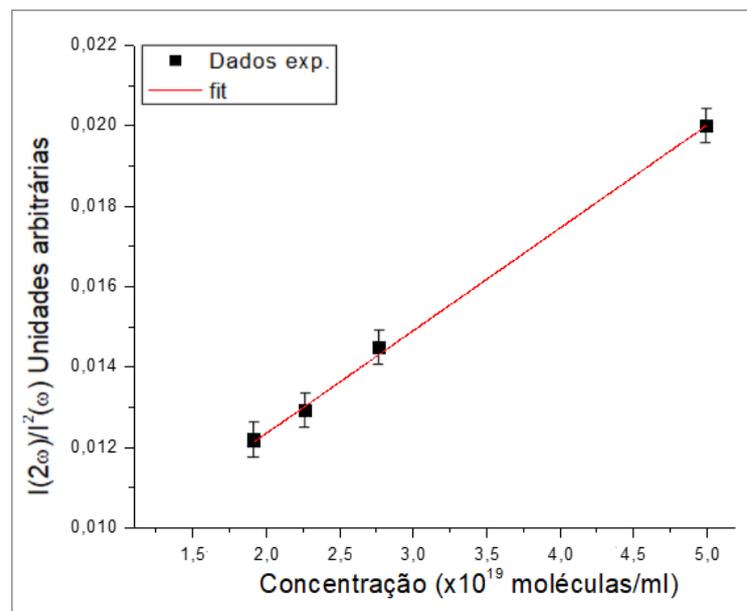


Figura 25 – Pontos experimentais representando o sinal de HRS da PNA diluída em etanol em função da concentração da PNA e linha sólida representando o ajuste teórico.

4.2.2 Primeira hiperpolarizabilidade de nanoclusters de cobre

Uma vez que realizamos as medidas descritas na seção 4.2.1 podemos utilizar agora o MRE para medir a hiperpolarizabilidade dos nanoclusters de cobre. Os resultados estão ilustrados nas figuras 26 e 27, de onde podemos observar o comportamento característico, dos experimentos com variação da intensidade da luz incidente e com variação da concentração das amostras, respectivamente.

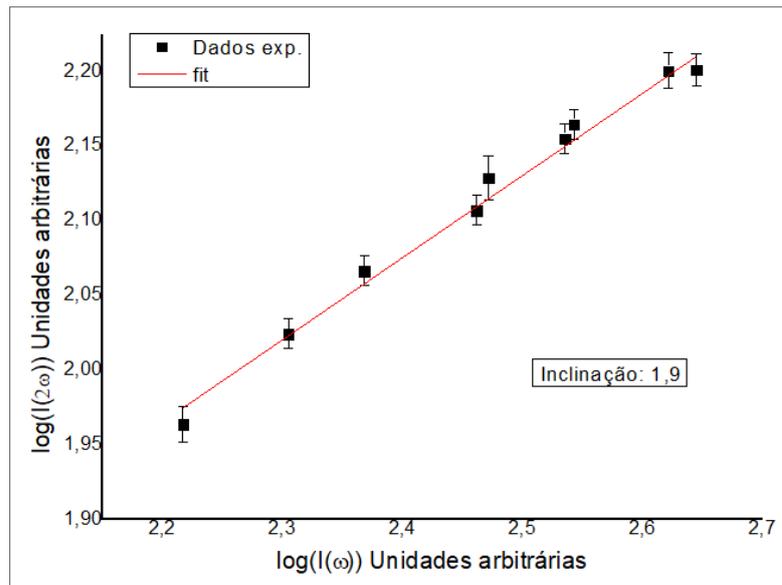


Figura 26 – Pontos experimentais representando o sinal de HRS dos nanoclusters de cobre diluídos em etanol em função da intensidade incidente e linha sólida representando o ajuste teórico.

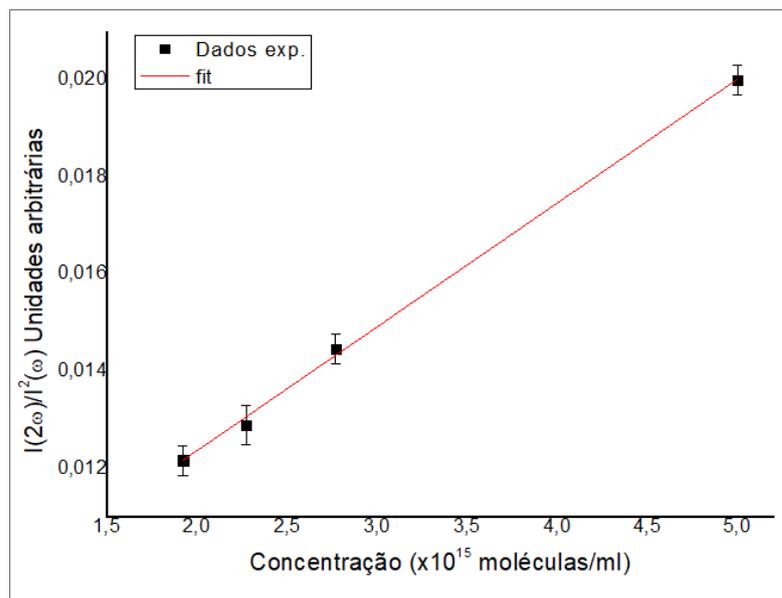


Figura 27 – Pontos experimentais representando o sinal de HRS dos nanoclusters de cobre diluídos em etanol em função da concentração de nanoclusters e linha sólida representando o ajuste teórico.

Utilizando os coeficientes angulares $B_c = 5,2 \times 10^{-22} \pm 1,8 \times 10^{-23}$ e $B_d = 2,6 \times 10^{-18} \pm 6 \times 10^{-20}$ das retas representadas nas figuras 25 e 27 conforme descrito na seção 3.2.2 sobre o MRE calculamos o valor da primeira hiperpolarizabilidade dos nanoclusters de cobre. O valor encontrado está na terceira coluna da tabela 1.

Tabela 1 : Primeira hiperpolarizabilidade de nanoclusters de cobre e PNA

$\beta_{PNA_{Literatura}} (10^{-30} esu)$	$\beta_{PNA_{Experimental}} ((10^{-30} esu)$	$\beta_{Cu} ((10^{-30} esu)$
25.2	19	1336

4.2.3 Comportamento temporal das medidas de HRS

Com o intuito de investigar se o sinal espalhado possui apenas luz proveniente de radiação de segundo harmônico realizamos medidas de absorção das amostras de nanoclusters de cobre e de largura temporal dos pulsos incidente e espalhado. Medidas de absorção foram realizadas em um espectrofluorímetro Fluoromax Plus e, como pode ser verificado na figura 28, exibe uma absorbância diferente de zero para o comprimento de onda de 532 nm.

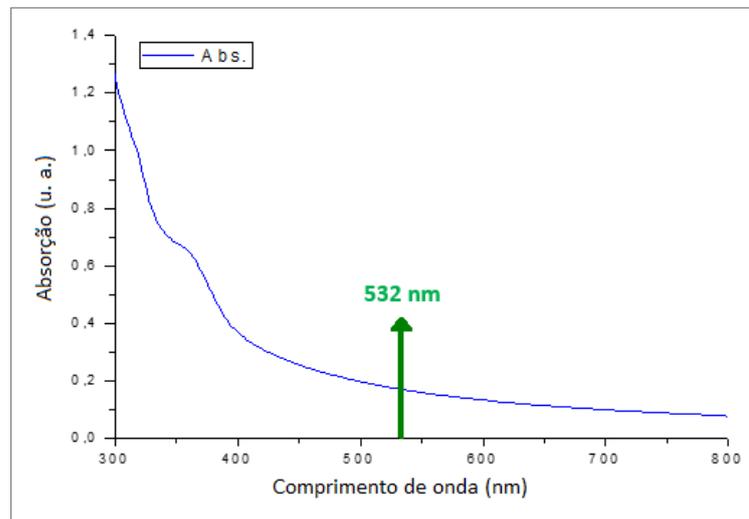


Figura 28 – Absorção dos nanoclusters de cobre obtido através de fluorímetro.

No caso das medidas de largura temporal, usamos fotodetectores de alta velocidade Thorlabs modelos DET 410 e DET 110 para a caracterização do feixe incidente e de feixe espalhado, respectivamente. Os resultados mostraram um alargamento do sinal temporal do segundo harmônico em comparação com o feixe incidente, como pode ser visto nas figuras 29 e 30. Estes resultados poderiam indicar a ocorrência simultânea de GSH e fotoluminescência induzida por absorção de dois fótons, porém como nenhuma luz de fluorescência foi detectada

experimentalmente com a fotomultiplicadora nesse aparato, a influência da possível fluorescência foi descartada neste experimento e o alargamento atribuído aos diferentes tempos de resposta dos detetores utilizados. Uma avaliação mais completa da interferência dessa luminescência advinda da absorção de dois fótons será investigada cuidadosamente em trabalhos futuros.

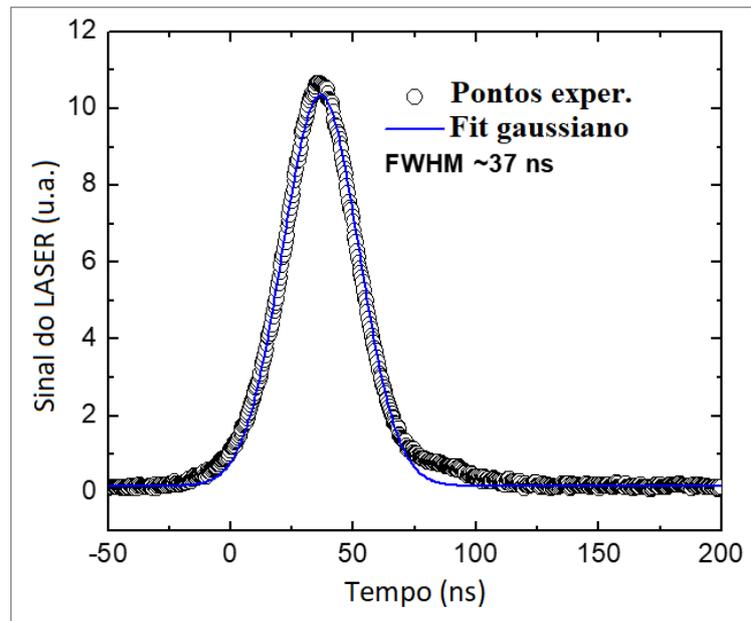


Figura 29 – Pontos experimentais e FIT Gaussiano da medida da largura temporal do feixe incidente em 1064 nm.

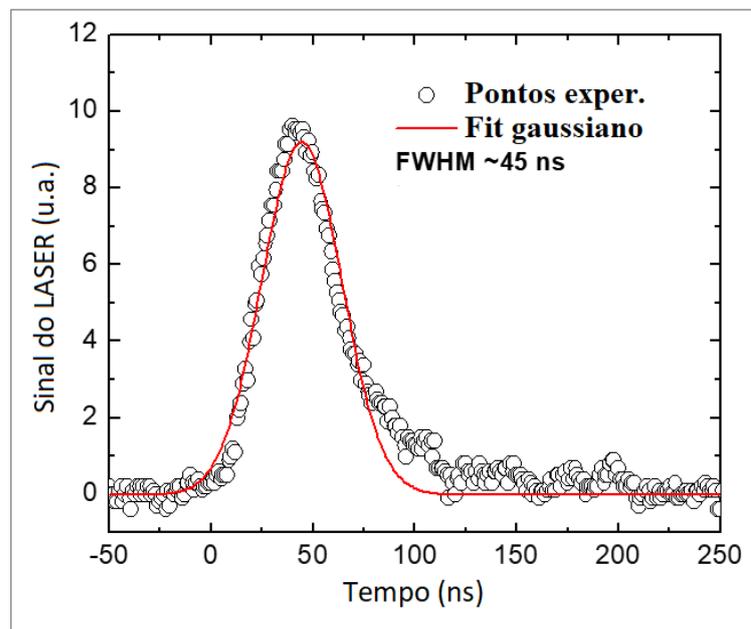


Figura 30 – Pontos experimentais e FIT Gaussiano da medida da largura temporal do sinal de HRS para nanoclusters de cobre.

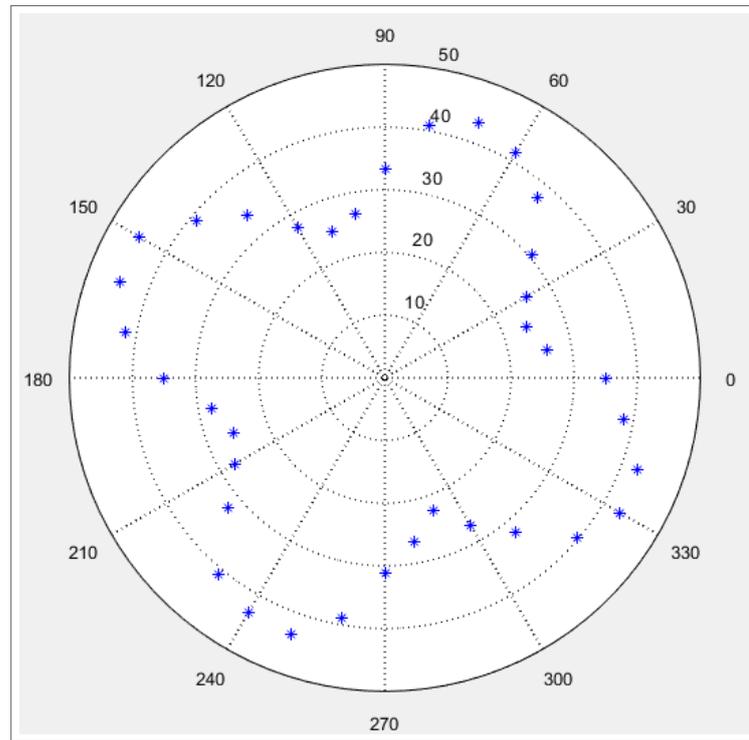


Figura 32 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de fitas e polarizador posicionado na direção vertical.

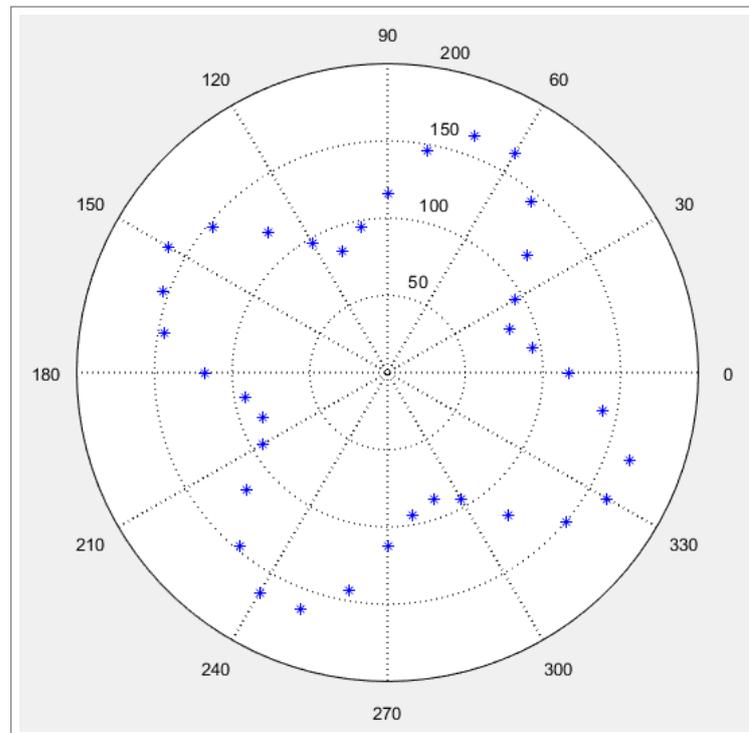


Figura 33 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de plaquetas e polarizador posicionado na direção horizontal.

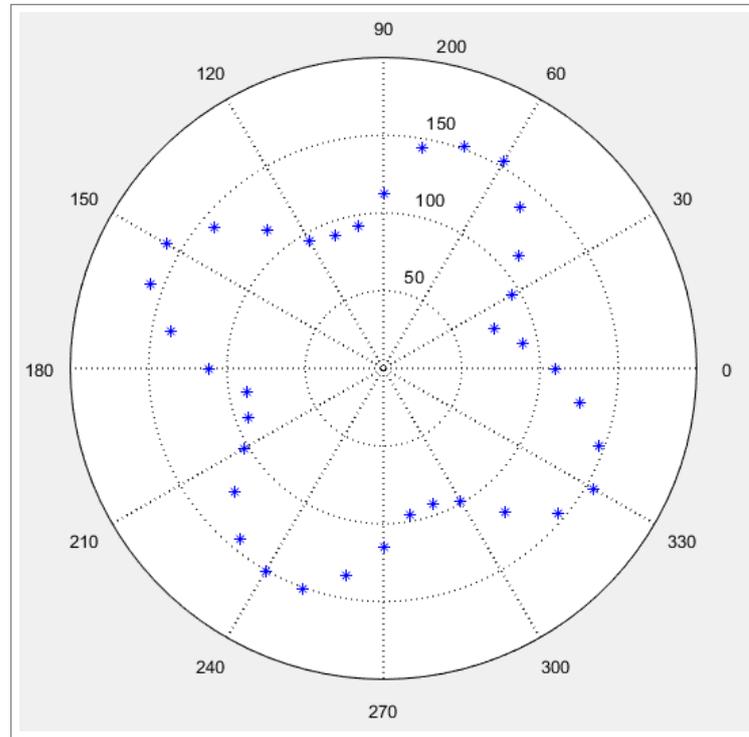


Figura 34 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de plaquetas e polarizador posicionado na direção vertical.

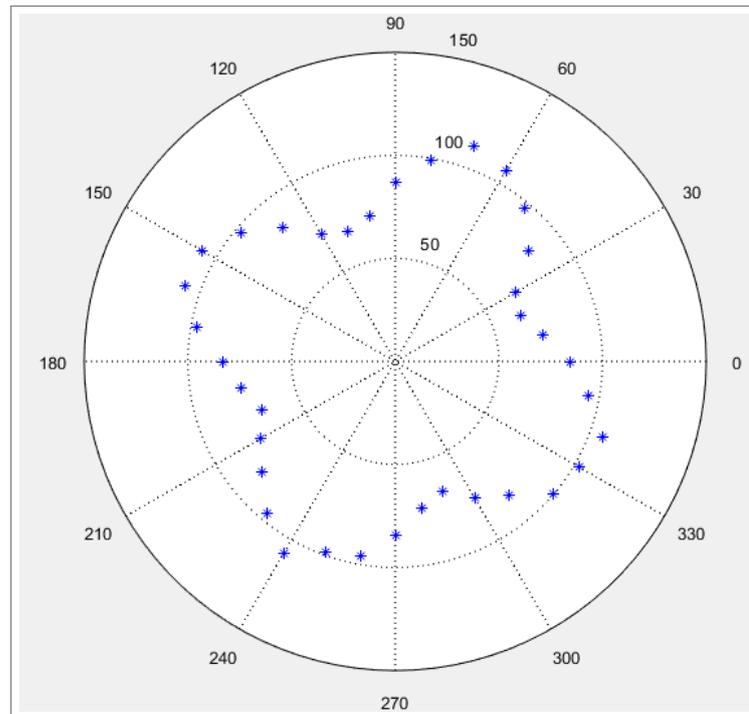


Figura 35 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de bastonetes e polarizador posicionado na direção horizontal.

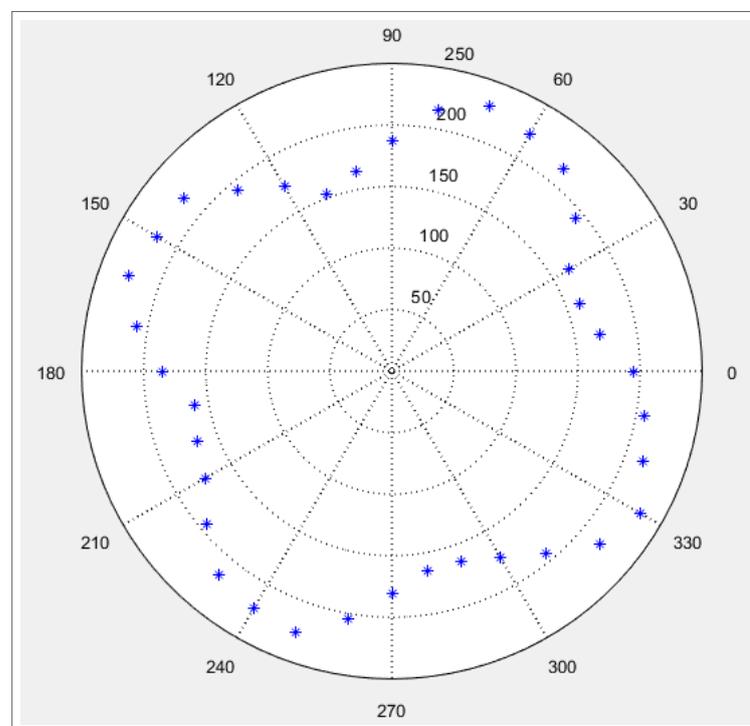


Figura 36 – Padrão de polarização para a amostra de suspensão de bastonetes e polarizador posicionado na direção vertical.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta dissertação apresentamos os resultados da caracterização óptica não linear de segunda ordem de nanoclusters metálicos compostos por sete átomos de cobre ligados por dimethylbenzenethiol. Os resultados experimentais foram obtidos através das técnicas do espalhamento hiper-Rayleigh e da análise angular da luz espalhada. Esse tipo de estudo e caracterização é importante pois confirma que os nanoclusters de cobre, assim como os já bem estudados nanoclusters de ouro e prata, apresentam propriedades ópticas não lineares que poderão ser exploradas para futuras aplicações científicas e tecnológicas. Vale destacar que analisando as figuras 35, 33 e 31 podemos verificar que para as amostras de bastonetes o comportamento é de quadrupolo elétrico mas com uma pequena contribuição de dipolo que pode ser vista pelo alargamento das pétalas nas direções de 60° , 150° , 240° e 330° . Já no caso das amostras de plaquetas e fitas o comportamento de quadrupolo torna-se mais evidente pela diminuição da largura das pétalas. Portanto temos que os nanoclusters de cobre devem apresentar o mesmo comportamento previsto teoricamente por (JHA, 1965) e (AGARWAL G.S.; JHA, 1982) e confirmado experimentalmente por (NAPPA J.; REVILLOD, 2005) e (RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, 2007) para as partículas de prata e ouro.

Conforme vimos na seção 4.2.2, neste trabalho foi medida apenas a primeira hiperpolarizabilidade da amostra contendo nanofitas de cobre. Além disso, vimos na seção 4.2.3 que o espectro de absorção juntamente com a análise temporal dos feixes incidente e espalhados indicam que a luz coletada pode não ser apenas proveniente do espalhamento hiper-Rayleigh, mas parte da luz detectada pode vir de luminescência excitada por absorção de dois fótons. Por isso deixamos como sugestão para trabalhos futuros

- Repetir os experimentos para a determinação da primeira hiperpolarizabilidade das amostras com bastonetes e plaquetas.
- Obter os valores teóricos para β e comparar com os valores obtidos experimentalmente.
- Comparar os resultados obtidos nas sugestões acima para analisar se o isomerismo do ligante pode estar relacionado a diferentes valores de β .
- Repetir o experimento de polarização para nanoclusters menores para confirmar se o comportamento é de dipolo.
- Realizar a caracterização das propriedades não lineares de terceira ordem.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL G.S.; JHA, S. S. Theory of second harmonic generation at a metal surface with surface plasmon excitation. *Solid State Communications*, v. 41, n. 6, p. 499–501, 1982.
- BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. 4. ed. [S.l.]: Elsevier, 2020.
- BUTCHER P. N.; COTTER, D. *The Elements of Nonlinear Optics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1990.
- CLAYS K.; HENDRICKX, E. T. M. P. A. Second-order nonlinear optics in isotropic liquids: Hyper-rayleigh scattering in solution. *Journal of Molecular Liquids*, v. 67, p. 133–155, 1995.
- CLAYS K.; PERSOONS, A. Hyper-rayleigh scattering in solution. *Physical Review Letters*, v. 66, n. 23, p. 2980–2983, 1991.
- FRANKEN P.A.; HILL, A. E. P. C. W. W. G. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.
- GRIFFITHS, D. J. *Eletrodinamica*. 3. ed. [S.l.]: Pearson Addison-Wesley, 2014.
- JHA, S. S. Theory of optical harmonic generation at a metal surface. *Physical Review*, v. 140, n. 6A, p. 2020–2030, 1965.
- JUNIOR, J. J. R. *Estudo de Propriedades Ópticas de Aminoácidos*. Tese (Doutorado) — Departamento de Física e Ciências de Materiais do Instituto de Física de São Carlos, 2003.
- KASSAB, L. A. C. *Metal Nanostructures for Photonics*. [S.l.]: Nanophotonics Series, ELSEVIER, 2019.
- KOLAY S.; MAITY, S. B. D. C. S. P. A. Self-assembly of copper nanoclusters: isomeric ligand effect on morphological evolution. *Nanoscale Advances*, v. 3, p. 5570–5575, 2021.
- MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960.
- MARION, J. *Classical Eletromagnetic Radiation*. [S.l.]: New York Academic Press, 1972.
- MATHEW A.; SAJANLAL, P. R. P. T. Quantum clusters in cavities: Trapped Au_{15} in cyclodextrins. *Angewandte Chemie International Edition - Wiley Online Library*, v. 51, p. 95969600, 2012.
- NAPPA J.; REVILLOD, G. R.-A. I. B. E. J. C. B. P. Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles. *Physical Review B*, v. 71, p. 1–4, 2005.
- OCAS, A. S. R. *High-order onlineries of photonics material: fundamentals and applications*. Tese (Doutorado) — Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- PAULEY M. A. ; GUAN, H. W. W. C. H. J. A. Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference. *The Journal of Chemical Physics*, v. 104, n. 20, p. 7821–7829, 1996.
- PEREZ-MORENO, J. *Theoretical and experimental characterization of the first hyperpolarizability*. 2007.

RUSSIER-ANTOINE I.; BENICHO, E. B. G. J. C. B. P. F. Multipolar contributions of the second harmonic generation from silver and gold nanoparticles. *Journal of Chemical Physics C*, v. 111, p. 9044–9048, 2007.

SAKURAI, J. *Modern Quantum Mechanics*. 2. ed. [S.l.]: Pearson Education, 2011.

SANTOS, F. D. A. *Estudo de Propriedades Ópticas de Moléculas de Chalconas*. 2015.

SHEN, Y. *The Principles of Nonlinear Optics*. 1. ed. [S.l.]: Wiley Interscience, 2002.

SHIBU E. S.; PRADEEP, T. Quantum clusters in cavities: Trapped u_{15} in cyclodextrins. *Chemistry of Materials*, v. 111, p. 989999, 2007.

VERBIEST T.; KLAYS, K. R. V. *Secon-order Nonlinear Optical Characterization Technics An Itrodution*. [S.l.]: CRC Press, 2009.

ZILIO, S. C. *OPTICA MODERNA FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES*. [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos, 2009.

APÊNDICE A – O TENSOR SUSCEPTIBILIDADE

A.1 O TENSOR SUSCEPTIBILIDADE DE PRIMEIRA ORDEM

O tratamento matemático realizado na seção 3.1 na qual tanto a polarização quanto a susceptibilidade são tratadas como grandezas escalares e obedecem às igualdades

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad (\text{A.1})$$

e

$$P(t) = \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E(t)^2 + \chi^{(3)} E(t)^3 + \dots \quad (\text{A.2})$$

é apenas uma simplificação de notação já que, na verdade, a susceptibilidade deve ser uma grandeza tensorial pois conecta as componentes do vetor campo elétrico com as componentes do vetor polarização (VERBIEST T.; KLAYS, 2009). Temos portanto que a equação A.1 na verdade deve ser escrita na forma

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j. \quad (\text{A.3})$$

que é uma notação abreviada para:

$$\begin{aligned} P_x &= \chi_{xx}^{(1)} E_x + \chi_{xy}^{(1)} E_y + \chi_{xz}^{(1)} E_z \\ P_y &= \chi_{yx}^{(1)} E_x + \chi_{yy}^{(1)} E_y + \chi_{yz}^{(1)} E_z \\ P_z &= \chi_{zx}^{(1)} E_x + \chi_{zy}^{(1)} E_y + \chi_{zz}^{(1)} E_z \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

ou ainda, usando notação matricial:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx}^{(1)} & \chi_{xy}^{(1)} & \chi_{xz}^{(1)} \\ \chi_{yx}^{(1)} & \chi_{yy}^{(1)} & \chi_{yz}^{(1)} \\ \chi_{zx}^{(1)} & \chi_{zy}^{(1)} & \chi_{zz}^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

onde omitimos a dependência temporal das componentes do campo elétrico. Devemos destacar que, a depender da simetria da molécula, alguns componentes do tensor podem ser nulos. Em um meio isotrópico, por exemplo, as direções x , y e z são equivalentes e as componentes fora do eixo são nulas, reduzindo a equação A.5 a

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz}^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

com $\chi_{xx}^{(1)} = \chi_{yy}^{(1)} = \chi_{zz}^{(1)}$ de forma que para meios isotrópicos tanto a susceptibilidade quanto a polarização podem ser tratadas como uma grandeza escalar.

A.2 O TENSOR SUSCEPTIBILIDADE DE SEGUNDA ORDEM

Quando o campo aplicado atinge valores da ordem de 10^8 V/m as não linearidades passam a ser mensuráveis e dizemos que o regime não linear foi atingido. Neste caso a equação A.1 deve ser substituída pela equação A.2 cuja generalização para a notação tensorial torna-se

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(2)} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(2)} E_j E_k E_l + \dots \quad (\text{A.7})$$

no caso particular do termo de segunda ordem que é mais importante para este trabalho temos:

$$P_i = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (\text{A.8})$$

ou, em notação matricial

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ E_y E_z \\ E_z E_y \\ E_z E_x \\ E_x E_z \\ E_x E_y \\ E_y E_x \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

com $\chi^{(2)}$ sendo agora um tensor de terceira ordem com 27 componentes que relacionam a polarização não linear de segunda ordem ao produto tensorial dos campos elétricos fundamentais.

A.2.1 Simetrias na óptica não linear de segunda ordem

Como no caso do tensor de primeira ordem, a *simetria*¹ tem um importante papel anulando algumas das componentes do tensor susceptibilidade de segunda ordem. As simetrias de reversão temporal e de permutação, por exemplo, são propriedades fundamentais das próprias susceptibilidades enquanto que a simetria espacial reflete as propriedades estruturais do próprio meio não linear (VERBIEST T.; KLAYS, 2009). Neste trabalho não foram realizadas experiências para determinação das magnitudes das componentes do tensor susceptibilidade, mas ilustraremos a seguir um exemplo importante para a molécula paranitroanilina que foi usada como referência nas medidas de hiperpolarizabilidade desta dissertação. Este exemplo é importante pois mostra que a hiperpolarizabilidade média é aproximadamente igual a apenas uma das componentes da hiperpolarizabilidade, dando indícios do porquê que experiências para medição de todas as componentes são geralmente substituídas pela medida da hiperpolarizabilidade média.

A.2.2 Tabelas de componentes por grupos de simetria e a para-nitroanilina

Podemos verificar, por exemplo em (BOYD, 2020) e (VERBIEST T.; KLAYS, 2009) que diferentes tipos de materiais que partilham as mesmas propriedades são geralmente agrupados em tabelas por grupos de simetrias. Esse tipo de tabela possui algumas dezenas de grupos de simetrias e apresenta para cada um deles o nome, o tipo de tensor e a quantidade de componentes que não são identicamente nulas. Abaixo reproduziremos a parte que possui a simetria C_{2v} , da qual a molécula para-nitroanilina faz parte.

¹ consultar (BOYD, 2020) ou (VERBIEST T.; KLAYS, 2009) para exemplos de simetrias no tensor susceptibilidade de segunda ordem

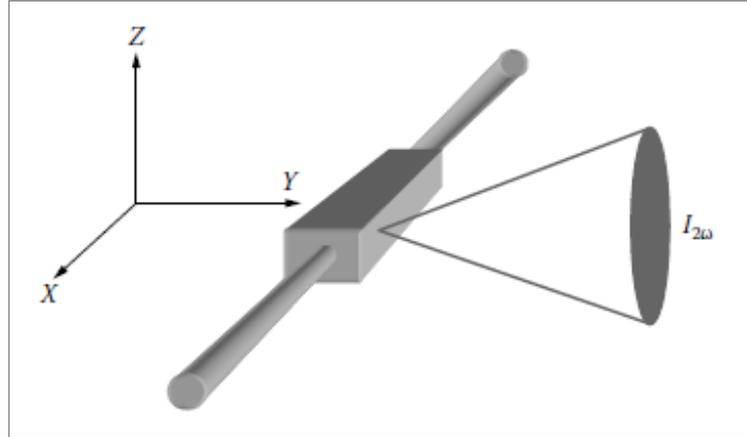


Figura 37 – Figura retirada de (VERBIEST T.; KLAYS, 2009) esquematizando a geometria do espalhamento.

tabela 2 : tensor susceptibilidade para a paranitroanilina

GRUPO DE SIMETRIA	COMPONENTES TENSORIAIS									ELEMENTOS DIFERENTES DE ZERO
C_{2v}	0	0	0	0	0	xzx	xxz	0	0	7
	0	0	0	yyz	zyz	0	0	0	0	
	zxx	zyy	zzz	0	0	0	0	0	0	

A relação entre β_{HRS} e as componentes do tensor Hiperpolarizabilidade β_{ijk} dependem tanto da polarização do feixe incidente quanto da geometria do espalhamento. Neste trabalho, como na maioria dos experimentos de espalhamento hiper Rayleigh, a geometria usada é tal que as direções dos feixes incidente e espalhado formam um ângulo de 90° , portanto definindo o eixo de propagação do feixe incidente e sua polarização tais quais ilustrados na figura 37, temos (PEREZ-MORENO, 2007):

$$\langle \beta_{zzz}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{ijk, \text{ciclico}} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (\text{A.10})$$

$$\langle \beta_{xzz}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \sum_{ijk, \text{ciclico}} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{8}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (\text{A.11})$$

onde o primeiro subscrito x ou z indica o estado de polarização do feixe de segundo harmônico. uma vez que as polarizações são detectadas com sensibilidades iguais e o feixe

incidente é polarizado verticalmente, a média de β para todas as orientações pode ser escrita como

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle. \quad (\text{A.12})$$

Considerando como exemplo a molécula de para-nitroanilina cujas propriedades de simetria podem ser vistas na tabela A.2.2 e levando em consideração as propriedades da simetria de Kleinman (BOYD, 2020), vemos que as componentes que não desaparecem são dadas por β_{ZZZ} , $\beta_{ZXX} = \beta_{XXZ} = \beta_{XZX}$ e $\beta_{ZYY} = \beta_{YYZ} = \beta_{YZY}$. Adicionalmente, como a polarizabilidade na direção y é limitada as únicas componentes diferentes de zero que restam são β_{ZZZ} e $\beta_{ZXX} = \beta_{XXZ} = \beta_{XZX}$, portanto as equações A.10 e A.11 tornam-se:

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{7}\beta_{zzz}^2 + \frac{6}{35}\beta_{zzz}\beta_{zyy} + \frac{9}{35}\beta_{zyy}^2 \approx \frac{1}{7}\beta_{zzz}^2 \quad (\text{A.13})$$

e

$$\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \frac{1}{35}\beta_{zzz}^2 - \frac{2}{105}\beta_{zzz}\beta_{zyy} + \frac{11}{105}\beta_{zyy}^2 \approx \frac{1}{35}\beta_{zzz}^2 \quad (\text{A.14})$$

resultando em

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle \approx \frac{6}{35}\beta_{zzz}^2. \quad (\text{A.15})$$

Um outro exemplo para a classe de moléculas com simetria do tipo D_{3h} ², resulta em

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \frac{8}{21}\beta_{zzz}^2, \quad (\text{A.16})$$

de forma que estes resultados nos mostram que a hiperpolarizabilidade média depende da simetria da molécula a ser investigada e que em muitos casos os experimentos para medição das componentes individuais do tensor hiperpolarizabilidade podem ser substituídos por experimentos mais simples que medem apenas a hiperpolarizabilidade média.

² Para mais detalhes consultar (PEREZ-MORENO, 2007)