

# EFEITO KERR ELETRO-ÓPTICO EM LÍQUIDOS

José Montanha Neto †

Orientador:

Prof. Dr. Antonio G. J. Balbin Villaverde

*Este exemplar corresponde à  
redação final da tese defendida  
pelo aluno José Montanha Neto  
e aprovada pela comissão  
julgradora*

*28/08/91*

*Antonio G. J. Balbin Villaverde*

TRABALHO DE TESE APRESENTADO  
AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB  
WATAGHIN COMO PARTE DOS RE-  
QUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS  
FÍSICAS.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS / 1991

*UF/9109195*

Aos amigos próximos; Biral, Eduu, Maurí, Sérgio Zé Chico, Carmen, João, Roberto, Cláudio (ambos) Alexandre (C. e L.) e Egberto. Aos amigos distantes; Emília, Miguel, Cereja, Marilêide e Idalina. Em especial a meus pais, José e Thereza e minha irmã Leila. E também para Raquel.

## AGRADECIMENTOS:

Ao PROF. BALBIN VILLAVERDE, pela paciência e compreensão.

Ao PROF. ERNESTO NAGAI, pela ajuda na construção da célula.

Ao PROF. JOSÉ ALGUSTO CHINELLATO e a PROFa. CAROLA D. CHINELLATO, pelo auxílio na tradução dos artigos em alemão.

Ao PROF. FRANCISCO PESSINE, pela ajuda na obtenção de alguns dos líquidos usados neste trabalho.

Ao JOÃO BATISTA RODRIGUES, pelos trabalhos de oficina.

Ao pessoal do desenho técnico, VASCO E CHARLES, pelos desenhos desta tese.

Ao amigo e colega de laboratório, EGBERTO MUNIN, pelas dicas e socorros, principalmente na parte de eletrônica, e pela ajuda na correção desta tese.

Ao pessoal da secretaria de Pós Graduação, MARIA INÉS, CIDINHA e ARMANDO, pela ajuda nas questões burocráticas.

Ao pessoal da biblioteca, EDUARDO, NILSA, TÂNIA, ZEZÉ, ÂNGELA, THEREZA, RITA, M. CÉLIA e CÉLIA M., pelo auxílio com a bibliografia, e por perdoarem meus atrasos na devolução da mesma.

Ao amigo JOÃO FERNANDES, por ajudar na impressão desta tese.

CONSTITUINTES DA BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. ANTONIO G. J. BALBIN VILLAVERDE (IFGW / UNICAMP)  
(ORIENTADOR)

PROF. DR. SÉRGIO CARLOS ZÍLIO (IFQSC /USP)

PROF. DR. ARTÊMIO SCALABRIN (IFGW / UNICAMP)

PROF. DR. CARLOS HENRIQUE DE BRITO CRUZ (IFGW / UNICAMP)  
(SUPLENTE)

PROF. DR. FRANCISCO BENEDITO TEIXEIRA PESSINI (IQ / UNICAMP)  
(SUPLENTE)

## RESUMO

Foi construído um sistema para o estudo do efeito Kerr eletro-óptico em líquidos, para o qual desenvolvemos um gerador de pulsos retangulares de alta tensão e curta duração, além de uma célula de Kerr com baixa birrefringência residual. Uma técnica de sinal nulo foi empregada na medida da birrefringência induzida. As constantes de Kerr de sete líquidos puros; água, acetona, clorofórmio, nitrometano, quinolina, ácido acético e isopropil benzeno (cumeno) foram medidas. Para os quatro últimos esta é a primeira vez que suas constantes de Kerr são medidas usando uma técnica de campos elétricos pulsados. Também foi examinada a variação da constante de Kerr de misturas binárias de líquidos puros em função da fração molar do soluto, para cinco sistemas utilizando acetona como solvente, sendo as medidas para quatro dessas misturas inéditas na literatura.

# INDICE

1 - INTRODUÇÃO	01
2 - EFEITO KERR ELETRO-ÓPTICO	
2.1 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	04
2.2 - CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS	11
BIBLIOGRAFIA	16
3 - MÉTODOS DE MEDIDA DA CONSTANTE DE KERR	
3.1 - CONFIGURAÇÃO GERAL DO SISTEMA	17
3.2 - MÉTODOS DE MEDIDA	17
3.3 - MÉTODO DE MEDIDA USANDO A AMPLITUDE DO SINAL	18
3.4 - MÉTODO DE SINAL NULO	22
BIBLIOGRAFIA	26
4 - INSTRUMENTAÇÃO RELACIONADA COM O EXPERIMENTO	
4.1 - GERADOR DE PULSOS	27
4.2 - CÉLULA DE KERR	34
4.3 - FOTODETECTOR	38
BIBLIOGRAFIA	41
5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
5.1 - SOBRE AS AMOSTRAS	42
5.2 - SISTEMA DE MEDIDAS	45
BIBLIOGRAFIA	52
6 - RESULTADOS OBTIDOS	
6.1 - Líquidos Puros	54
6.2 - MISTURAS BINÁRIAS DE Líquidos	58
6.3 - DISCUSSÃO SOBRE OS RESULTADOS	62
BIBLIOGRAFIA	66
7 - CONCLUSÃO	67

APÊNDICE A - DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE NULO USANDO  
MATRIZES DE JONES

69

APÊNDICE B - FONTE INVERSORA DC-AC DE 100 HZ

77

## INTRODUÇÃO

Certos meios, que em seu estado normal se apresentam opticamente isotrópicos, tornam-se birrefringentes quando submetidos a ação de um campo elétrico externo. O meio passa a se comportar como um cristal uniaxial, com seu eixo óptico paralelo a direção do campo aplicado. Este fenômeno é conhecido como efeito Kerr eletro-óptico, tendo sido descoberto por John Kerr, que estabeleceu a seguinte relação entre a birrefringência induzida e o campo aplicado, conhecida como lei de Kerr:

$$n_p - n_e = \lambda B E^2 \quad (1.1)$$

onde  $n_p$  e  $n_e$  são os índices de refração nas direções paralela e perpendicular ao campo elétrico,  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz que atravessa o meio,  $E^2$  é o módulo ao quadrado do campo elétrico aplicado, e  $B$  é uma constante do material, conhecida como constante de Kerr (que apresenta as dimensões de comprimento por unidade de tensão ao quadrado). Assim, se um feixe monocromático e linearmente polarizado de luz penetrar no meio, a ação do campo elétrico aplicado fará com que este emerge elipticamente polarizado, com uma diferença de fase  $\delta$  entre as suas componentes de polarização paralela e perpendicular ao campo dada por:

$$\delta = 2\pi L B E^2 \quad (1.2)$$

onde  $L$  é o comprimento efetivo que a luz atravessa sob a ação do campo. O efeito pode ser observado em uma série de materiais, sólidos, gases ou líquidos, com a constante de Kerr podendo se apresentar positiva (ex.  $CS_2$ , tolueno,

nitrometano, etc) ou negativa (clorofórmio, ciclohexanol, paraldeído, etc). Entre os diversos materiais que apresentam o efeito a variação do valor de B chega a ser de 40,000 unidades, sendo este o maior intervalo abrangido por uma propriedade física. O efeito tem sido empregado em diversas áreas, em aplicações técnicas, tais como moduladores e defletores eletro-ópticos, e científicas, no estudo de propriedades ligadas a anisotropia elétrica, óptica e geométrica de moléculas.

Embora o efeito já tenha sido observado, e a magnitude de B medida, para uma variada gama de materiais principalmente no estado líquido, seu estudo em certos solventes polares, sobretudo em água, tem sido dificultado por problemas ligados à condutividade desses líquidos. As possibilidades de uso do efeito Kerr eletro-óptico no estudo de propriedades de macromoléculas de interesse biológico, suspensões e soluções em meios aquosos, fez com que o interesse nesses líquidos condutores fosse renovado, com um grande número de trabalhos procurando desenvolver novas técnicas para permitir uma precisa determinação do valor de B desses materiais. Outra área de interesse recente é a de efeito Kerr eletro-óptico em sistemas binários de líquidos, devido a falta de dados experimentais para uma correta interpretação dos mecanismos que contribuem para o efeito nesses sistemas.

Neste trabalho relatamos o desenvolvimento de um sistema para a medida da constante de Kerr em líquidos, o qual utiliza um gerador de pulsos retangulares de alta tensão (até 6KV) e curta duração (1.6  $\mu$ s) montado em nosso laboratório especialmente para este experimento, e que apresenta uma série de inovações em relação aos geradores tradicionalmente empregados. Foi desenvolvida também uma célula de Kerr onde aplicamos um novo método para a fixação das janelas ópticas, que permite obter baixa birrefringência residual. Para a medida da birrefringência induzida utilizamos uma técnica de

deteccção de sinal nulo, o que garante uma alta precisão na estimativa de B, mesmo em líquidos com condução elevada. Foram medidos sete líquidos puros, dentre eles acetona, clorofórmio e água, cuja valor de B ainda tem provocado controvérsia. Para os líquidos restantes, nitrometano, quinolina, ácido acético e isopropil benzeno (cumeno), somente valores de B medidos com campos elétricos contínuos são conhecidos, sendo este trabalho o primeiro a empregar campos pulsados. A comparação entre os resultados encontrados e aqueles da literatura é apresentada. Foram também realizadas uma série de medidas em misturas binárias de líquidos puros, onde a constante de Kerr da mistura foi medida como função da concentração molar do soluto. Foram examinadas cinco soluções tendo acetona como solvente, sendo que quatro delas são inéditas na literatura. A dependência da aditividade da constante de Kerr dessas misturas com os valores dos índices de refração, constantes dielétricas e volumes molares dos seus líquidos componentes é discutida.

## EFEITO KERR ELETRO-ÓPTICO

## 2.1 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Na presença de um campo aplicado  $\vec{E}$ , contínuo ou de baixa frequência, a constante dielétrica  $\epsilon(\omega, \vec{E})$  de um meio é uma função de  $\vec{E}$ , e pode ser expandida como<sup>1</sup>:

$$\overleftrightarrow{\epsilon}(\omega, \vec{E}) = \epsilon^{(1)} + \epsilon^{(2)} : \vec{E} + \epsilon^{(3)} : \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.1)$$

onde  $\epsilon^{(j)}$  ( $j = 1, 2, 3, \dots$ ) é um tensor de ordem  $(j + 1)$ . Considerando então a relação:

$$\vec{E} + 4\pi \vec{P} = \overleftrightarrow{\epsilon} \vec{E} \quad (2.2)$$

com a polarização  $\vec{P}$  podendo ser expressa por uma expansão do tipo:

$$\vec{P} = \kappa^{(1)} \cdot \vec{E} + \kappa^{(2)} : \vec{E} \vec{E} + \kappa^{(3)} : \vec{E} \vec{E} \vec{E} \quad (2.3)$$

onde  $\kappa^{(1)}$  é o tensor de susceptibilidade linear, enquanto  $\kappa^{(2)}$ ,  $\kappa^{(3)}$ , etc, são tensores de ordens mais altas, ligados a efeitos não lineares. Substituindo (2.1) e (2.3) em (2.2), podemos identificar:

$$\epsilon^{(2)} = 4\pi \kappa^{(2)} \quad (2.4)$$

$$\epsilon^{(3)} = 4\pi \kappa^{(3)} \quad (2.5)$$

Meios isotrópicos são meios que possuem simetria de inversão, isto é, possuem pontos tais que uma inversão (substituição de um átomo na posição  $\vec{r}$  por um na posição  $-\vec{r}$ , com  $\vec{r}$  sendo o vetor de posição relativa ao ponto sobre o qual se dá a operação) sobre quaisquer um de seus pontos deixa a estrutura invariante. A existência de tal simetria impõe que o tensor  $\epsilon^{(2)}$  (e portanto  $\kappa^{(2)}$ ) e os demais tensores de ordem mais alta com índice par se anulem. Assim o termo não linear dominante em (2.3) é  $\kappa^{(3)}$ , dado por (2.5) e portanto possuindo uma dependência quadrática em  $\vec{E}$ . Fisicamente falando, em um meio isotrópico o eixo óptico é determinado apenas pela direção do campo aplicado, e sendo assim o tensor de susceptibilidade deve ser uma função quadrática desse campo<sup>2</sup>. Este é o chamado efeito Kerr eletro-óptico. No caso do meio não apresentar simetria de inversão,  $\kappa^{(3)}$  e os termos ímpares de ordem mais alta ainda estarão presentes, porém o termo dominante será  $\kappa^{(2)}$ , relacionado com  $\epsilon^{(2)}$  que possui dependência linear em  $\vec{E}$ , e o efeito dominante é conhecido como efeito Pockel.

Do ponto de vista físico, a origem do efeito Kerr está ligada, no caso de sólidos como vidro, principalmente a movimentos iônicos e distorções na nuvem eletrônica provocados pelo campo elétrico aplicado, e no caso de líquidos e gases a movimentos moleculares devidos a esse mesmo campo. Uma das primeiras interpretações teóricas para o efeito foi dada por Havelock<sup>3</sup>, que considerou a birrefringência produzida em um meio, pela aplicação de um campo elétrico, como devida a um diferente espaçamento de moléculas similares nas direções paralela e perpendicular ao campo. Assim ele derivou as relações:

$$n_p = n - (2 / 15) \frac{(n^2 - 1)^2}{n} \epsilon \quad (2.6)$$

$$n_s = n + (1 / 15) \frac{(n^2 - 1)^2}{n} \epsilon \quad (2.7)$$

que, juntas com a expressão (1.1) fornecem a chamada lei de dispersão de Havelock:

$$B = k \frac{(n^2 - 1)^2}{\lambda n} \quad (2.8)$$

onde  $k$  é uma constante independente do comprimento de onda  $\lambda$ . Esta lei conecta a dispersão da constante de Kerr  $B$  com a dispersão ordinária de um meio isotrópico, e tem sido verificada experimentalmente para uma vasta gama de materiais dentro da região do visível.

O tratamento clássico para explicar o efeito Kerr eletro-óptico é conhecido como teoria de Langevin-Born. Sua abordagem é estatística, tendo sido deduzida originalmente na aproximação de gases rarefeitos. Inicialmente Langevin considerou as moléculas de uma dada substância como sendo elétrica e opticamente anisotrópicas de tal modo que, como resultado da ação orientativa do campo elétrico sobre os dipolos induzidos, o material como um todo se tornava birrefringente. Esse modelo não levava em conta moléculas polares e não explicava a ocorrência de constantes de Kerr negativas, observadas em alguns materiais. Born ampliou a teoria de Langevin incluindo moléculas polares que, por possuírem momentos de dipolo permanentes, tendem a se orientarem por meio destes, ao invés de pelos dipolos induzidos. Partindo da relação de Lorentz-Lorenz, uma expressão para a contante de Kerr foi obtida (uma dedução detalhada e comentada pode ser encontrada na literatura<sup>4</sup>):

$$B = \frac{3\pi N}{n\lambda} \left[ \frac{n^2 + 2}{3} \right]^2 \left[ \frac{\epsilon + 2}{3} \right]^2 (\theta_1 + \theta_2) \quad (2.9)$$

onde N é o número de moléculas, n é o índice de refração,  $\epsilon$  é a constante dielétrica,  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz,  $\theta_1$  é o termo de anisotropia, dado por:

$$\theta_1 = \frac{1}{45KT} \left[ (a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1) \right] \quad (2.10)$$

e  $\theta_2$  o termo de dipolo:

$$\theta_2 = \frac{1}{45K^2T^2} \left[ (\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1) \right] \quad (2.11)$$

onde K a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta;  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  os momentos de dipolo permanentes em relação aos eixos 1, 2 e 3 da molécula;  $a_1, a_2, a_3$  são as três componentes do elipsóide de polarizabilidade estática em relação aos mesmos 3 eixos e  $b_1, b_2, b_3$  são as componentes do elipsóide de polarizabilidade óptica, também em relação aos três eixos da molécula. Dentro dessa abordagem, a constante de Kerr negativa pode ser explicada considerando-se que o momento de dipolo permanente da molécula esteja ao longo do eixo de menor polarizabilidade óptica, ou forme um pequeno ângulo com o mesmo. Com a aplicação de um campo externo, e considerando o momento de dipolo permanente como fixo em relação ao elipsóide óptico, as moléculas se alinham tal que seus eixos de menor polarizabilidade se localizem na direção das linhas de força do campo aplicado. Como resultado,  $n_o$  é

maior que  $n_p$  e B se torna negativo. A previsão de que apenas moléculas polares devam apresentar constante negativa é confirmada experimentalmente.

Embora apresente boa concordância com os dados experimentais quando aplicada a gases e vapores, a extensão da teoria para líquidos apresenta discrepâncias muito grandes entre os valores previstos e os resultados experimentais. Trabalhos posteriores procuraram corrigir as deficiências da teoria na área de líquidos. Zamkov<sup>5</sup> abordou o problema de um ponto de vista fenomenológico, considerando que o campo externo aplicado produz uma anisotropia na densidade do material. Através de considerações termodinâmicas ele deduziu uma expressão para a constante de Kerr que difere de (2.9) pelo fator  $\left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)$  que seria linear ao invés de quadrático. Este resultado levou Vuks<sup>6</sup> a reformular o cálculo clássico de Langevin-Born, propondo correções para a expressão da energia de uma molécula (polar ou não-polar) num campo elétrico, e para a relação de Lorentz-Lorenz em um meio anisotrópico. O resultado obtido para a constante de Kerr foi:

$$B = 3\pi (\theta_1 + \theta_2) \frac{N}{\lambda n} \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right) \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right) \quad (2.12)$$

onde ambos os fatores  $\left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)$  e  $\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)$  são agora lineares, ao invés de quadráticos como na expressão (2.9). A concordância entre os resultados teóricos e os dados experimentais é boa tanto para líquidos polares como não polares, não excedendo para a maioria dos líquidos examinados a 20 - 40%.

De acordo com as expressões (2.10) e (2.11) uma molécula isotrópica e não polar deveria ter uma constante de Kerr nula (já que  $\theta_1$  e  $\theta_2$  seriam iguais a zero). Na prática pequenos valores de B são encontrados em estruturas deste tipo (Ex. CC<sub>4</sub>). Aqui a origem do efeito está na anisotropia produzida na molécula pelo campo aplicado, não considerada na derivação

da expressão (2.9), e o resultado será uma contribuição independente da temperatura para a constante de Kerr, conforme sugerido por Voigt<sup>7</sup>.

O tratamento quântico do efeito Kerr eletro-óptico conecta a magnitude da birrefringência com o efeito Stark. Born e Jordan<sup>8</sup> assumiram que as componentes paralela e perpendicular do efeito Stark estavam intimamente relacionadas com as componentes paralela e perpendicular da luz polarizada em relação ao campo aplicado. Assim, foi derivada uma expressão para a constante de Kerr B, dada por:

$$B = \frac{2\pi}{n\lambda} \left\{ C_0 + \left[ (C_1 + D_0) / k T \right] + D_1 / k^2 T^2 \right\} \quad (2.13)$$

onde K é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta,  $C_0$  e  $D_0$  são determinados pela mudança no número quântico "n" (que depende da posição relativa dos elétrons na molécula), enquanto  $C_1$  e  $D_1$  são determinados pela mudança no número quântico "J" (relativo ao momento angular total). Observando os termos (2.10) e (2.11) que entram na expressão clássica para a constante de Kerr, vemos que ambos possuem a mesma dependência com T que (2.13), exceto pelo fator  $C_0$  independente de T, que representa exatamente a contribuição resultante da anisotropia produzida na molécula pelo campo, ausente em (2.9).

Para o comportamento da constante de Kerr em sistemas compostos de vários líquidos um tratamento teórico recente foi proposto por Patz<sup>9</sup>, com base no modelo clássico para o fenômeno. Em sua teoria são considerados os efeitos da composição da mistura nos campos elétricos local e óptico visto pelas moléculas, com as contribuições das anisotropias ópticas e geométricas das moléculas, para cada componente da mistura, sendo consideradas individualmente. A expressão resultante para a constante de Kerr de uma mistura de N líquidos é então dada pela expressão:

$$B = \frac{N_{AV}}{4 \epsilon_0 \lambda V} \frac{n \epsilon^2}{(2n^2 + 1)} \sum_{i=1}^N X_i \frac{(n_i^2 + 2)}{(2n^2 + n_i^2)} \left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{3(2\epsilon + n_i^2)}{(2\epsilon + 1)(n_i^2 + 2)} \theta_{1i} + \theta_{2i} \end{array} \right\} \quad (2.14)$$

onde  $N_{AV}$  é o número de Avogrado;  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo;  $V$ ,  $\epsilon$  e  $n$  são respectivamente o volume molar, constante dielétrica e o índice de refração da mistura;  $X_i$ ,  $\epsilon_i$  e  $n_i$  são a fração molar, constante dielétrica e índice de refração do  $i$ -ésimo líquido da mistura, respectivamente, e  $\theta_{1i}$  e  $\theta_{2i}$  são seus correspondentes termos de anisotropia e dipolo, dados pelas expressões (2.10) e (2.11). Piazza e outros<sup>10</sup> derivaram a partir da equação (2.14) uma expressão aproximada para a constante de Kerr de uma mistura binária, em função apenas dos parâmetros macroscópicos  $n_i$ ,  $\epsilon_i$ ,  $V_i$  dos líquidos integrantes e  $n$ ,  $\epsilon$  e  $V$  da mistura. Pela aproximação feita, no caso de dois líquidos polares onde a constante  $B$  é devida principalmente aos momentos de dipolo permanentes, a expressão fica:

$$B = \frac{3 V_1 n_1 n \epsilon^2 (2n_1^2 + 1) (2\epsilon_1 + 1)}{V \epsilon_1^2 (2n^2 + n_1^2) (2n^2 + 1) (2\epsilon + 1)} X_1 B_1 + \frac{3 V_2 n_2 n \epsilon^2 (2n_2^2 + 1) (2\epsilon_2 + 1)}{V \epsilon_2^2 (2n^2 + n_2^2) (2n^2 + 1) (2\epsilon + 1)} X_2 B_2 \quad (2.15)$$

onde os índices 1 e 2 dizem respeito aos dois líquidos que compõem a mistura, com  $B_1$  e  $B_2$  sendo suas respectivas constantes de Kerr. Segundo Piazza e outros uma aditividade das constantes na mistura só é esperada ocorrer no caso em que ambos os componentes possuam os mesmos valores para suas constantes dielétricas, índices de refração e volume molar. Por aditividade deve-se entender que a constante da mistura será uma combinação linear das constantes dos líquidos componentes. Qualquer distanciamento dos valores de  $\epsilon$  e/ou  $n$  entre os componentes do sistema pode produzir um afastamento da aditividade, com a razão entre os volumes molares determinando o sinal (positivo, no caso de desvios para valores maiores, ou negativo no caso contrário) e a intensidade do desvio.

## 2.2 - CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS

Como já foi dito, o efeito Kerr pode se manifestar tanto em sólidos (contanto que apresentem simetria de inversão) como em gases e líquidos. Porém, certas limitações restringem a gama de materiais de interesse prático. Embora tenha sido primeiramente observado em vidros, os estudos do efeito em sólidos amorfos foram muito limitados, devido a sua baixa intensidade nesses materiais e à presença de efeitos de eletrostrição (deformação mecânica ou tensão provocada em um dielétrico pela ação de um campo elétrico) que, por induzir birrefringência muitas vezes mais intensa que o efeito Kerr, vem a mascarar este último. Recentemente o estudo de propriedades não lineares em vidros tem feito ressurgir o interesse neste efeito pela possibilidade de seu uso na estimativa do valor da susceptibilidade não linear desses materiais<sup>11</sup>. Para gases e vapores, embora apresente boa concordância com a teoria clássica, o efeito tem limitações práticas que o tornam muito restrito, já que o número de materiais que podem ser vaporizados sem se decompor é limitado. Assim, o maior número de trabalhos na área se direciona para líquidos, sejam puros ou soluções aquosas com diluição infinita, microemulsões, etc. Dentre os líquidos

puros, apenas aqueles compostos de moléculas polares com uma alta anisotropia de polarizabilidade óptica apresentam um valor elevado para a constante de Kerr. Um exemplo típico é o nitrobenzeno, com  $B = 4.55 \times 10^{-12} \text{ m V}^{-2}$ . Este alto valor de  $B$  é condição necessária para seu uso em moduladores e defletores eletro-ópticos<sup>12</sup>. Líquidos como a água, com um significativo momento de dipolo permanente mas com uma pequena anisotropia de polarizabilidade, tem sua constante bastante reduzida ( $B \approx 3.0 \times 10^{-14} \text{ m V}^{-2}$ ), sendo esta menor ainda no caso de materiais apolares e isotrópicos, conforme já foi citado para o  $\text{CCl}_4$  ( $B = 0.0712 \times 10^{-14} \text{ m V}^{-2}$ ).

Sendo o valor da constante de Kerr pequeno para a maioria dos líquidos, altos valores de campo elétrico (da ordem de MVolts/metro) são necessários para que a birrefringência seja mensurável. Tais campos devem também ser aplicados uniformemente através de toda a extensão da amostra, para que uma resposta birrefringente homogênea possa ser obtida. As questões experimentais relativas a geração e aplicação de tais campos sobre a amostra, assim como os problemas de condução daí decorrentes são de fundamental importância no desenvolvimento de sistemas para o estudo da birrefringência eletricamente induzida. Basicamente o campo elétrico é obtido a partir de uma fonte de alta tensão, contínua, alternada ou pulsada ligada aos terminais de uma célula de Kerr. Esta nada mais é do que um invólucro desenhado para abrigar o líquido sob estudo, isolando-o do meio exterior, e que contém dois eletrodos de faces planas e paralelas, separados por uma distância  $d$ , nos quais é aplicada a alta tensão. Assim um campo elétrico uniforme pode ser obtido na região entre os eletrodos, com sua amplitude dada por:

$$E = \frac{V_{HV}}{d} \quad (2.16)$$

onde  $V_{HV}$  é o valor da alta tensão aplicada. Valores pequenos para a distância entre os eletrodos são desejados de modo a permitir que altos campos sejam obtidos sem que valores muito

elevados de tensão sejam necessários. Porém, mesmo para as distâncias de poucos milímetros usualmente empregadas, o valor das tensões aplicadas é em geral da ordem de alguns KVolts. Ambos os valores de  $V_{HV}$  e  $d$  devem ser medidos com a máxima precisão possível, já que o efeito é quadraticamente dependente da amplitude do campo, o que significa multiplicar por dois o erro no cálculo de (2.16). Em geral a principal fonte de erro vem da medida de  $V_{HV}$ , que dificilmente pode ser feita com um erro menor que 1%. Além destes dois parâmetros, podemos ver da expressão (1.2) que os eletrodos contribuem com mais um terceiro, extremamente relevante para a determinação da constante de Kerr, que é o comprimento efetivo  $L$  atravessado pela luz sob a ação do campo aplicado. Embora este seja aproximadamente igual ao comprimento real dos eletrodos os efeitos de borda fazem com que o campo elétrico aplicado se estenda um pouco além do limite dos mesmos, fazendo com que o comprimento efetivo exceda o comprimento real. Uma estimativa precisa de seu valor é necessária para o cálculo correto de  $B$ . Fórmulas para este propósito foram consideradas por Chaumont<sup>19</sup>, sendo que para o caso de eletrodos possuindo seção transversal semicircular (como é o caso neste trabalho) a correção apropriada é dada por:

$$L = L_R + \left( \frac{d}{\pi} \right) \left\{ 1 + \left( \frac{e}{d} \right) \text{Log} \left[ 1 + \left( \frac{d}{e} \right) \right] \right\} \quad (2.17)$$

onde  $e$  representa a espessura dos eletrodos, e  $L_R$  é o seu comprimento real. Como exemplo tomemos os parâmetros dos eletrodos usados neste trabalho:  $e = 10.8$  mm,  $d = 1.70$  mm e  $L_R = 56.95$  mm, o que fornece uma correção de  $0.76$  mm, sendo então  $L = 57.71$  mm. Isso representa uma correção de 1,3% em  $L_R$ , um valor significativo já que é da ordem de grandeza do erro experimental, como veremos no capítulo 5. Embora na expressão (1.2) esteja implícita a idéia de que eletrodos mais longos seriam desejáveis para ampliar a magnitude de  $\delta$ , na verdade o valor de  $L$  está limitado pela necessidade de

manter a capacitância da célula a mais baixa possível, bem como seu volume.

O uso de campos elétricos de alta intensidade, embora seja uma condição necessária para a obtenção de um sinal birrefringente mensurável, acarreta no líquido sob estudo fenômenos de condução indesejáveis que podem distorcer os valores medidos e mesmo impossibilitar a medida. Um estudo detalhado dos fenômenos de condução em células de Kerr foi realizado por Filippine<sup>14</sup>, mostrando que essa condução pode ser atribuída tanto a íons originados da dissociação de impurezas pré-existentes no líquido quanto a injeção de portadores de carga criados nos eletrodos pela troca de cargas na interface líquido-metal. A presença desses portadores de carga pode levar a uma distorção do campo na região próxima aos eletrodos, provocando uma não homogeneidade do mesmo através da célula. Além disso, a condutividade elevada gera problemas de aquecimento da amostra e consequentes movimentos convectivos os quais, aliados aos movimentos eletro-hidrodinâmicos provocados pelo campo, podem fazer com que a luz transmitida seja refratada, provocando flutuações na intensidade do sinal luminoso que atinge o fotodetector. Precauções devem portanto ser tomadas para minimizar estes efeitos, tais como o uso de amostras com alto grau de pureza, ou com sua prévia purificação e/ou deionização ou mesmo com o uso de um sistema que permita a permanente reciclagem do material na célula, através da contínua circulação do líquido para um reservatório externo. Além disso, é necessária uma escolha apropriada para o material dos eletrodos, visando reduzir ao máximo a injeção de portadores. Dos vários materiais examinados em seu trabalho, Filippine aponta o aço inox e o duralumínio como os que apresentam a menor taxa de injeção, sendo portanto escolhas rezoáveis. Contudo, mesmo com todos os cuidados relativos a purificação e ao material empregado na célula, certos líquidos não são capazes de suportar altos campos elétricos continuamente aplicados sem que uma forte condutividade, aquecimento e mesmo ruptura dielétrica

ocorram. Um exemplo típico é a água, que com os métodos de destilação e deionização usualmente empregados apresenta uma condutividade em geral não inferior a  $10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ , enquanto um líquido como o dioxano, quando bem purificado, pode atingir  $10^{-9} \text{ S m}^{-1}$ . Para casos como o da água, e de outros líquidos considerados como condutores para a área de efeito Kerr eletro-óptico, o uso de campos contínuos para estimar B leva a valores em forte desacordo com os dados obtidos por outras técnicas. Para este tipo de material são empregados campos pulsados, onde pulsos retangulares de curta duração são usados para minimizar efeitos de aquecimento e turbulência na amostra. Hebner e outros<sup>15</sup> observaram que para água movimentos turbulentos entre os eletrodos começam a ser percebidos com pulsos de duração superior a  $5 \mu\text{s}$ . Este valor estabelece portanto um patamar superior para o tempo de duração dos pulsos, não excedido em nenhum dos trabalhos mais recentes lidando com líquidos condutores. O uso de pulsos de curta duração permite que campos elevados sejam aplicados, facilitando a detecção do sinal birrefringente.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Shen Y. R., *The Principles of Nonlinear Optics*  
Wiley Interscience: New York (1984)
- 2 - Baldwin G. C., *An Introduction to Nonlinear Optics*  
Plenum Press: New York (1969)
- 3 - Havelock T. H., *Phys. Rev.* 28, 136 (1909)
- 4 - Beams J. W., *Reviews of modern Physics* 4, 133 (1932)
- 5 - Zankov V. A., *Opt. Spectrosc.* 15, 355 (1963)
- 6 - Vuks M. F., *Opt. Spectrosc.* 21, 383 (1966)
- 7 - Voigt W., *Ann. Physik* 4, 197 (1901)
- 8 - Born M. and Jordan P., *Elementare Quantenmechanik*  
Springer: Berlin (1930)
- 9 - Patz R., *Z. Phys. Chemie* 260, 769 (1969)
- 10 - Piazza R. Degiorgio V and Bellini T., *J. Opt. Soc. Am. B*  
3, 12 (1986)
- 11 - Borrelli N. F. and Dumbaugh W. H. *Proceedings of SPIE /*  
*Vol 843 - Infrared Optical Materials and Fibers V* (1987)
- 12 - Krüger U. Pepperl R. and Schmidt U. J., *Proceedings of*  
*the IEEE* 21, 992 (1973)
- 13 - Chaumont L., *Ann. Physik* 5, 31 (1916)
- 14 - Filippini J.C., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 8, 201 (1975)
- 15 - Hebner R. E. Sojka R. J. and Cassidy E. C., *NBS REPORT*  
n° COM - 74 - 11525 (1974)

## CAPÍTULO 3

### MÉTODOS PARA A MEDIDA DA CONSTANTE DE KERR

#### 3.1 - CONFIGURAÇÃO GERAL DO SISTEMA

A determinação da constante de Kerr é feita experimentalmente pela medida da luz transmitida através de um sistema composto de dois polarizadores cruzados, tendo entre eles a célula contendo a amostra, sobre a qual um campo elétrico uniforme é aplicado. É usado um feixe de luz contínuo e monocromático que é linearmente polarizado de maneira tal que sua direção de polarização forme um ângulo de  $45^\circ$  com a direção do campo elétrico aplicado sobre a amostra. Por sua vez, o caminho óptico percorrido pelo feixe dentro da célula é transversal à direção deste campo. Um segundo polarizador (analisador) é colocado na saída da célula, cruzado em relação ao de entrada de tal forma que na ausência de campo aplicado, quando o material não apresenta birrefringência, nenhuma luz atinja o fotodetector. Dependendo do método de medida empregado, uma segunda célula contendo um líquido de constante de Kerr conhecida ou uma placa de quarto de onda pode ser introduzida entre a célula e o analisador. Ao ser aplicado o campo elétrico a luz elipticamente polarizada, produzida pela birrefringência induzida na amostra, é detectada pelo fotodetector e o sinal correspondente é disposto em um osciloscópio para sua monitoração e medida.

#### 3.2 - MÉTODOS DE MEDIDA

Os métodos para a medida da constante de Kerr dependem da magnitude da constante e do tipo de campo elétrico aplicado. Para materiais com baixo valor de  $B$ , como no caso da água (cuja constante de Kerr é quase 200 vezes menor que a

do nitrobenzeno), onde campos elétricos pulsados de alta tensão são geralmente usados, dois métodos são principalmente empregados. No primeiro deles a amplitude do sinal produzido pela birrefringência induzida na amostra é medida em função da amplitude do campo elétrico aplicado. Este método é o mais comumente usado nos trabalhos envolvendo efeito Kerr eletro-óptico. O segundo método consiste em anular o sinal de birrefringência pela rotação do analisador. Uma relação entre o ângulo rodado para atingir a condição de nulo e a diferença de fase  $\delta$  induzida entre as componentes de polarização do feixe luminoso, para diversos valores do campo aplicado, permite encontrar o valor da constante de Kerr. Vamos a seguir examinar ambos os métodos e suas variações com mais detalhes.

### 3.3 - MÉTODO DE MEDIDA USANDO A AMPLITUDE DO SINAL

Em sua forma mais simples, este método utiliza um sistema de medidas composto pela célula contendo a amostra e o conjunto formado pelo polarizador e analisador cruzados, seguindo o alinhamento em relação ao campo já comentado em 3.1. Na ausência de campo elétrico nenhuma luz atravessa o analisador, porém, ao ser aplicada a alta tensão sobre os eletrodos da célula um sinal luminoso é detectado, sendo que a intensidade da luz que atinge o fotodetector está relacionada com a diferença de fase  $\delta$  entre as componentes de polarização do feixe luminoso por<sup>1</sup>:

$$I_{\delta} = I_0 \sin^2(\delta/2) \quad (3.1)$$

onde  $I_0$  é a intensidade máxima, com o polarizador e analisador paralelos. Em geral  $\delta$  é pequeno, valendo então a aproximação:

$$I_{\delta} \approx I_0 \frac{\delta^2}{4} \quad (3.2)$$

que combinado com a equação (1.2) e (2.16) fornece:

$$\frac{I_{\delta}}{I_0} = \frac{\delta^2}{4} = \pi^2 B^2 L^2 \left( \frac{V_{HV}}{d} \right)^4 \quad (3.3)$$

Se o fotodetector estiver configurado de tal modo que a tensão  $V_{\delta}$  sobre a carga em seu anodo, produzida pela intensidade luminosa  $I_{\delta}$  que atravessa o analisador, seja diretamente proporcional à  $I_{\delta}$  então  $V_{\delta}$  é também diretamente proporcional a  $\delta^2$ , e conseqüentemente a  $E^4 = (V_{HV} / d)^4$ . Assim, os valores de  $V_{\delta}$  obtidos para diferentes tensões aplicadas podem ser plotados em um gráfico de  $V_{\delta} \times E^4$ , que resulta em uma reta passando pela origem e cujo coeficiente angular é proporcional à  $B^2$ . Este é o chamado método de detecção quadrático, pois a intensidade luminosa é proporcional a  $\delta^2$ . Se a razão  $I_{\delta} / I_0$  puder ser medida, a constante de proporcionalidade será simplesmente  $\pi^2 L^2$ , conforme eq. (3.3), e a constante de Kerr pode ser calculada. Porém, enquanto  $I_{\delta}$  pode ser estimado por sua proporcionalidade com o sinal produzido no fotodetector, a medida de  $I_0$  é em geral inviável devido a problemas de saturação do fototubo. Uma alternativa é tirar o eixo do analisador da posição de quadratura, colocando-o em uma posição formando um ângulo de  $\pi/2 - \theta$  com o polarizador. A intensidade resultante será<sup>2</sup>:

$$I_{\delta, \theta} = I_0 [\sin^2(\theta) + \cos(2\theta) \sin^2(\delta/2)] \quad (3.4)$$

onde vemos que para o caso de  $\theta = 0$  temos de volta a expressão (3.1). Novamente, para pequenos valores de  $\delta$ ,  $I_{\delta,\theta}$  depende quadraticamente de  $\delta$ . Um valor de  $\theta$  diferente de zero é necessário para estabelecer a calibração do aparato. Isso é feito simplesmente comparando os valores de  $I_{\delta,\theta}$  na presença ( $\delta$  não nulo) e na ausência ( $\delta = 0$ ) de campo elétrico aplicado. Assim temos:

$$\frac{I_{\delta,\theta} - I_{\theta}}{I_{\theta}} = \frac{\Delta V}{V_{\theta}} = \frac{\delta^2}{4} \frac{\cos 2\theta}{\sin^2 \theta} \quad (3.5)$$

com  $I_{\theta} = I_0 \sin^2 \theta$  (3.6)

onde  $V_{\theta}$  é a tensão contínua correspondente a  $I_{\theta}$ , medida em relação à posição cruzada do analisador, e  $\Delta V$  é a diferença entre as tensões na presença de pulso,  $V_{\delta,\theta}$  e na ausência do mesmo,  $V_{\theta}$ . Como  $\theta$  é conhecido e a razão  $\Delta V / V_{\theta}$  pode ser medida no osciloscópio, o cálculo de  $B$  segue conforme descrito no início.

Em outra abordagem do problema uma segunda célula é introduzida antes do analisador, contendo um líquido de constante de Kerr conhecida (em geral  $CS_2$ ), que é usado como referência para estabelecer a calibração. Neste caso o analisador permanece cruzado com o polarizador, enquanto pulsos de alta tensão são aplicados alternadamente nas duas células (sem perturbar o alinhamento óptico). As amplitudes  $V_{\delta}$  do sinal para ambos os materiais são anotadas e graficadas para cada um em relação ao respectivo valor de  $E^4$ , conforme já comentado. Os coeficientes angulares das retas resultantes  $M_L$ , para o líquido desconhecido, e  $M_R$ , para a referência, são então determinados. A partir daí a constante de Kerr pode ser calculada por<sup>3</sup>:

$$\frac{B_L}{B_R} = \mathcal{C} \left( \frac{\mathcal{M}_L}{\mathcal{M}_R} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

onde  $B_L$  é a constante do líquido a ser medido,  $B_R$  é a constante do líquido de referência (conhecida) e  $\mathcal{C}$  é uma constante ligada à geometria das células, dada por:

$$\mathcal{C} = \frac{L_R d_L^2}{L_L d_R^2} \quad (3.8)$$

onde  $L_R$ ,  $d_R$ ,  $L_L$  e  $d_L$  são os comprimentos dos eletrodos e as distâncias de separação entre eles, para a célula contendo a referência e o líquido medido, respectivamente. O valor de  $\mathcal{C}$  pode ser determinado com precisão fazendo medidas com o líquido de referência em ambas as células e então usando a relação (3.7).

As configurações descritas acima tem o inconveniente de não determinar o sinal (positivo ou negativo) da constante de Kerr, além de apresentarem uma detecção menos sensível do que a configuração descrita a seguir. A luz penetra na célula com seu vetor de polarização formando  $45^\circ$  com o campo elétrico aplicado, uma placa de quarto de onda ( $\lambda/4$ ) é colocada na saída da célula de Kerr, com seu eixo rápido paralelo ao eixo do polarizador, e o analisador tem seu eixo de polarização rodado de modo a formar um ângulo de  $\pi/2 - \theta$  em relação ao polarizador. Desta forma, a luz elipticamente polarizada que emerge da célula é convertida em luz linearmente polarizada pela placa de  $\lambda/4$ , com seu azimute sendo uma função de  $\delta$ . Em seguida, ao atravessar o analisador, a intensidade luminosa será dada por<sup>4</sup>:

$$I_{\delta,\theta} = I_0 \sin^2\left(\theta + \frac{\delta}{2}\right) \quad (3.9)$$

Para pequenos valores de  $\theta$  e  $\delta$ , e se  $\delta \ll \theta$ ,  $I_{\delta,\theta}$  é função linear de  $\delta$ . Este é o chamado modo de detecção linear. A medida de B pode ser feita a partir da expressão:

$$\frac{I_{\delta,\theta} - I_\theta}{I_\theta} = \frac{\Delta V}{V_\theta} = \frac{\sin^2(\theta + \delta/2) - \sin^2\theta}{\sin^2\theta} \quad (3.10)$$

onde  $\theta$  é conhecido e  $\Delta V$  e  $V_\theta$  podem ser medidos diretamente no osciloscópio. Com estes dados podemos estimar  $\delta$  e graficá-lo em função do quadrado do campo aplicado. Assim teremos uma reta passando pela origem, cujo coeficiente angular é proporcional a constante B do líquido. Este método permite estimar se B é positivo ou negativo pela observação visual do sinal no osciloscópio. A grande vantagem desta configuração sobre as anteriores é exatamente o fato de apresentar uma detecção linear, pois no caso das configurações que fornecem uma detecção quadrática, onde a intensidade luminosa depende de  $\delta^2$ , o campo elétrico entra na expressão elevado à quarta potência, e como a principal fonte de erro na medida vem exatamente da determinação do campo elétrico, conforme comentado no capítulo 2, essas configurações estão sujeitas a um erro experimental que é o dobro daquele obtido com a detecção linear, onde a intensidade é proporcional a  $\delta$ .

### 3.4 - MÉTODO DE SINAL NULO

O método de sinal nulo utiliza uma configuração semelhante à empregada no sistema de detecção linear descrito em 3.3, com o polarizador formando um ângulo de  $45^\circ$  com o campo aplicado sobre a amostra, uma placa de  $\lambda/4$  disposta na saída da célula tendo seu eixo rápido paralelo a direção de

polarização do polarizador, e com o analisador inicialmente cruzado em relação ao polarizador. O analisador é montado sobre um suporte que permite sua rotação em torno do eixo de polarização, e a respectiva leitura do ângulo rodado, com precisão de minutos de arco. Para uma análise matemática do comportamento da luz que atravessa este sistema óptico, remetemos ao apêndice A, comentando aqui apenas os resultados encontrados. Na figura 3.1 apresentamos um diagrama da disposição dos componentes ópticos usados neste método, assim como do comportamento da luz polarizada atravessando o sistema. Ao serem aplicados pulsos de tensão sobre os eletrodos da célula a luz linearmente polarizada que penetra na mesma emerge elipticamente polarizada, com uma diferença de fase  $\delta$  entre as componentes de seu vetor de polarização paralelo e perpendicular ao campo aplicado. A placa de  $\lambda/4$ , com sua orientação paralela à polarização inicial, faz com que esta luz elipticamente polarizada volte a ser polarizada linearmente, porém com o seu vetor de polarização rodado de  $\delta/2$  em relação à sua posição original. Assim uma certa intensidade luminosa atravessa o analisador, e o sinal correspondente pode ser observado no osciloscópio.

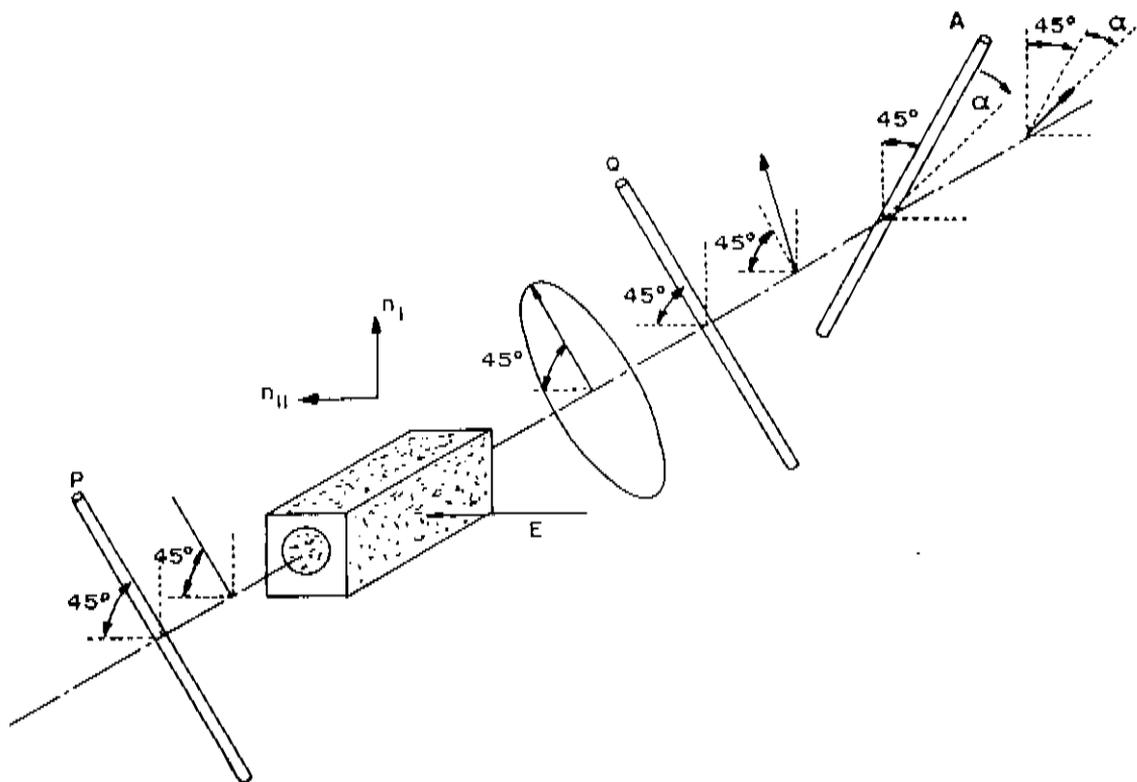


FIGURA 3.1: Diagrama mostrando a disposição dos componentes ópticos do sistema usado no método de nulo, bem como o comportamento da luz que o atravessa. (P) polarizador, (Q) placa de quarto de onda, (A) analisador, (E) campo elétrico aplicado.

O analisador é então rodado, a partir de sua posição cruzada, em uma direção tal que a intensidade luminosa contínua que passa a atravessá-lo vá encobrendo o sinal. Para um determinado ângulo  $\alpha$  o sinal produzido pela birrefringência é totalmente encoberto, ou anulado, pela intensidade luminosa contínua que atinge a fotomultiplicadora, sendo que se continuarmos a rotação do analisador o sinal resurgirá em seguida invertido em relação à sua orientação original. Assim o ponto de nulo pode ser definido com uma sensibilidade de minutos de grau, e a leitura do ângulo  $\alpha$  para o qual o sinal se anula permite calcular  $\delta$  pela relação:

$$\alpha = \frac{\delta}{4} \quad (3.11)$$

e usando a relação (1.2) temos:

$$\delta = 4 \alpha = 2\pi L B E^2 \quad (3.12)$$

Medindo  $\alpha$  para diferentes valores do campo aplicado podemos graficar  $\delta \times E^2$  e encontrar o valor de B a partir do coeficiente angular da reta resultante. Seu sinal (positivo ou negativo) pode ser determinado observando a direção de rotação do analisador necessária para anular o sinal.

Este método apresenta a vantagem de não estar sujeito à flutuações do sinal, comuns de ocorrer nos métodos descritos em 3.3 devido aos movimentos convectivos na célula decorrentes do aquecimento do líquido. Isto, e mais o fato de podermos medir diretamente a elipsidade da luz torna este método mais sensível que os descritos anteriormente, o que motivou seu uso neste trabalho. Sua principal desvantagem está ligada ao problema de saturação do fotodetector, pois para garantir uma maior sensibilidade o ganho deste deve ser mantido o mais alto possível, o que leva a saturação dos diodos quando o sinal medido tem uma amplitude elevada. Isto restringe seu uso em materiais com uma constante de Kerr baixa, não sendo possível sua utilização na medida de materiais tais como nitrobenzeno. Para esses, os métodos descritos em 3.3 ainda são os mais apropriados.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Baily E. D. and Jennings B. R., *Journal of Colloids and Interface Science* 45, 177 (1973)
- 2 - Piazza R. Degiorgio V. and Bellini T., *Optics Communications* 58, 400 (1986)
- 3 - Khanna R. K. Dempsey E. and Jones G. P., *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 11, 1210 (1978)
- 4 - Parslow K. Jennings B. R. and Trimm H. H., *Eur. J. Phys.* 5, 88 (1984)

## INSTRUMENTAÇÃO RELACIONADA COM O EXPERIMENTO

## 4.1 - GERADOR DE PULSOS.

Em sua grande parte, os trabalhos na área de efeito Kerr fazem uso de geradores de pulsos baseados em uma tyratron de hidrogênio e uma linha de retardo contínua<sup>1,2</sup> ou discreta<sup>3</sup>, de baixa impedância, em série com um resistor da mesma impedância sobre o qual é aplicado o pulso, conforme a figura 4.1

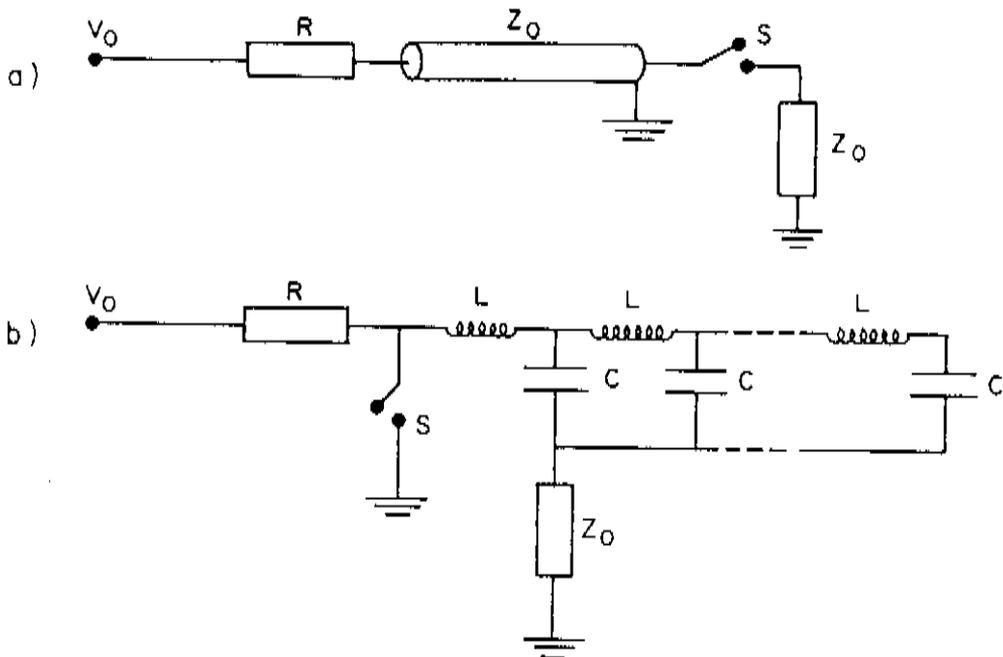


FIGURA 4.1: Linhas de retardo convencionais usadas em sistemas geradores de pulsos: a) Linha de retardo contínua. b) Linha de retardo discreta.

Na sua forma contínua (figura 4.1 (a)), a linha de retardo geralmente faz uso de cabos coaxiais, sendo necessárias algumas centenas de metros do mesmo para produzir um retardo da ordem de alguns microssegundos<sup>1</sup>. Na linha

discreta (figura 4.1 (b) ) uma série de capacitores e indutores simulam o comportamento da linha contínua, sendo o tempo de retardo e impedância do circuito definidos pelos valores desses componentes e pelo seu número empregado<sup>2</sup>. A desvantagem dessa configuração, seja no caso contínuo ou discreto, está no fato de que a tensão aplicada é dividida entre a linha e a carga, resultando em um pulso cuja amplitude é igual, na hipótese de um perfeito casamento de impedância entre ambos, à metade da tensão aplicada. Procuramos superar esse problema substituindo a linha de retardo tradicional por uma configuração do tipo Blumlein, mostrada na figura 4.2, a qual permite obter pulsos com tensão igual a de entrada.

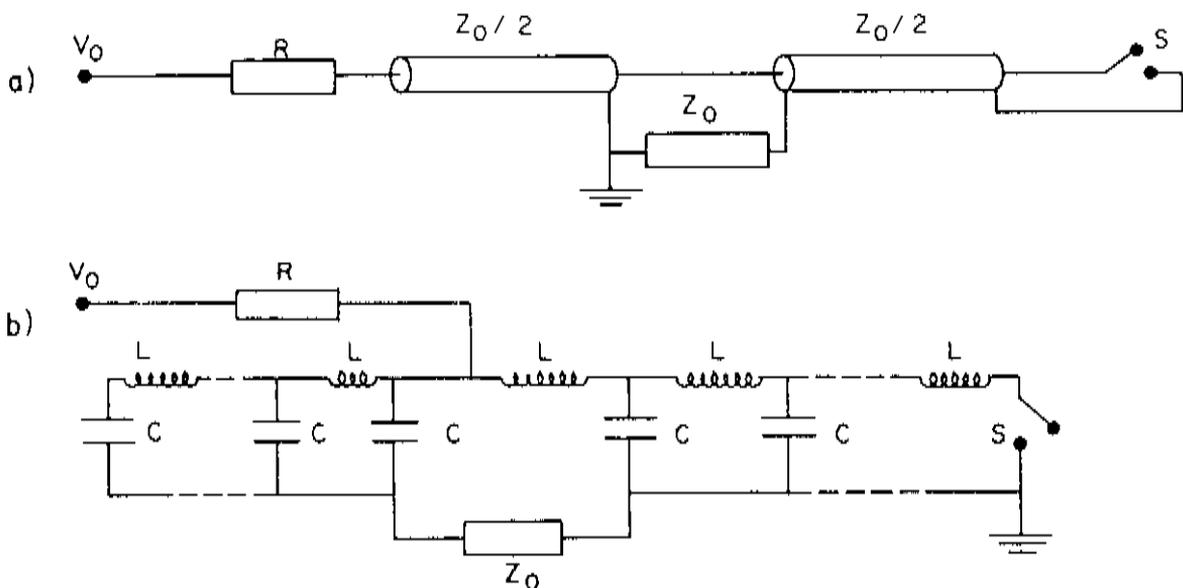


FIGURA 4.2: Linha de retardo do tipo Blumlein: a) Contínua.  
b) Discreta.

Basicamente, o arranjo consiste em uma carga de impedância  $Z_0$  ligada entre duas linhas de transmissão de impedância  $Z_0/2$  carregadas, via um resistor de entrada  $R$ , por

uma fonte de tensão  $V_0$ . Ao ser fechada a chave S o extremo de uma das linhas é curto circuitado, gerando um degrau negativo de amplitude  $V_0$ , que se propaga em direção à carga. Quando o degrau atinge o fim dessa primeira linha, toda tensão  $V_0$  aparece através da carga. Ondas refletidas e transmitidas com igual amplitude propagam-se, a partir daí, para o fim de suas respectivas linhas, sendo refletidas e se encontrando novamente sobre a carga. Como uma das reflexões se dá em um terminal aberto, a polaridade da onda é mantida. A outra reflexão se dá em um curto circuito (chave S), e a polaridade é invertida. Assim a tensão na carga quando essas ondas refletidas se encontrarem sobre ela será zero, e continuará assim para todas as reflexões subsequentes. Dessa forma, a linha produz um pulso com amplitude igual a da tensão aplicada, e com duração igual a duas vezes o tempo de trânsito de cada linha<sup>4</sup> (considerando o tempo de trânsito como sendo o tempo gasto pelo sinal para se propagar de um extremo ao outro de sua linha). Com a redução da tensão de trabalho, foi possível montar um sistema onde as thyratrons, usualmente empregadas como chave no circuito de disparo, foram substituídas por uma cadeia de SCR's ligados em série, simplificando o circuito. Foi usada uma configuração discreta para a Blumlein<sup>5</sup>, o que permitiu a obtenção de pulsos da ordem de microsegundos ao mesmo tempo que manteve o sistema compacto. Porém, a necessidade de um perfeito casamento de impedância entre os dois lados da linha exigiu valores precisos de ambos capacitores e indutores usados.

A figura 4.3 apresenta um esquema do sistema gerador de pulsos. Dois grupos de capacitores e indutores simulam as duas linhas de retardo. Cada grupo consiste de seis pares capacitor-indutor, escolhidos de forma tal que a impedância dos dois grupo esteja o mais casada possível, para permitir a formação de um pulso retangular. Os capacitores são de 1.2nF, 8KV e os indutores de 65µH, dispostos de forma a aproveitar a sua indutância mútua para corrigir pequenas discrepâncias na

impedância entre os dois grupos. A impedância final da linha é  $Z_0 = 470 \text{ Ohms}$ . Para chavear o circuito, optamos por uma cadeia de SCR's (vinte TIC 106D) ligados em série, ao invés de uma thyatron, por serem esses mais compactos, simples e de fácil aquisição. Cada SCR pode suportar no máximo 400V, sendo portanto de 8KV a tensão máxima da cadeia. Na prática, pudemos operar com tensões de 600 até 6KV, o limite inferior sendo a tensão mínima para a operação dos SCR's e o superior a tensão acima da qual o sistema se torna extremamente sensível a ruídos, que provocam disparos espúrios, mesmo com uma cuidadosa blindagem dos circuitos. Para alimentar a linha formadora de pulsos a fonte de alta tensão usada foi um transformador 110V-8KV de 30mA, encontrado comercialmente, sobre o qual foi feita uma retificação de meia onda usando um diodo TV18. Com isso, é possível carregar o banco de capacitores-indutores, e mantê-lo carregado até o disparo dos SCR's, que ocorre de maneira sincronizada com os ciclos de tensão no secundário do transformador. Isso se dá da seguinte maneira (Figuras 4.4 e 4.5 (a), (b) e (c)). Uma amostragem da tensão no secundário é aplicada em um circuito comparador para detectar o seu ponto de zero, na passagem da tensão de positivo para negativo. O comparador gera então um sinal de nível TTL, com frequência igual a da fonte que alimenta o transformador. Esse sinal passa por uma série de divisores de frequência (CI's 7490), que dividem sua frequência por 2, 10, 100 e 1000. Uma chave seleciona então a frequência desejada para o disparo de um CI 74121, que produz um pulso de 5 $\mu$ s de duração, o qual após amplificação irá para o gate do primeiro SCR, provocando o disparo da cadeia e conseqüentemente a descarga do banco. Assim, as frequências de pulso ficam determinadas pela frequência da rede, ou da fonte de alimentação AC usada no primário do transformador. Esse sistema de carga e disparo permite eliminar a fonte de alta tensão DC tradicionalmente empregada, substituindo-a por uma fonte mais simples, composta apenas pelo transformador e retificador.

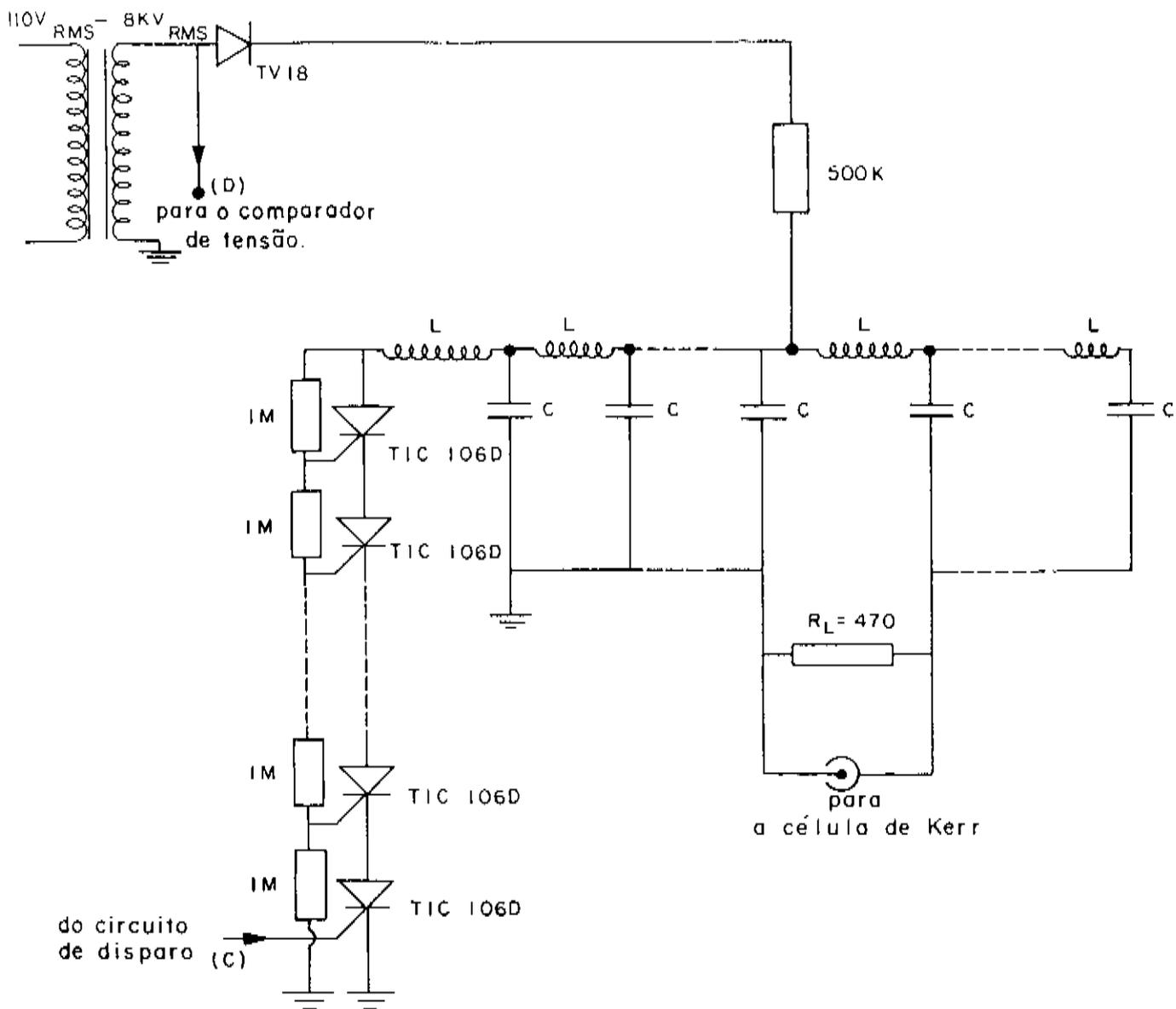


FIGURA 4.3: Sistema gerador de pulsos, mostrando o circuito de carga, Blumlein discreta e cadeia de SCR's.

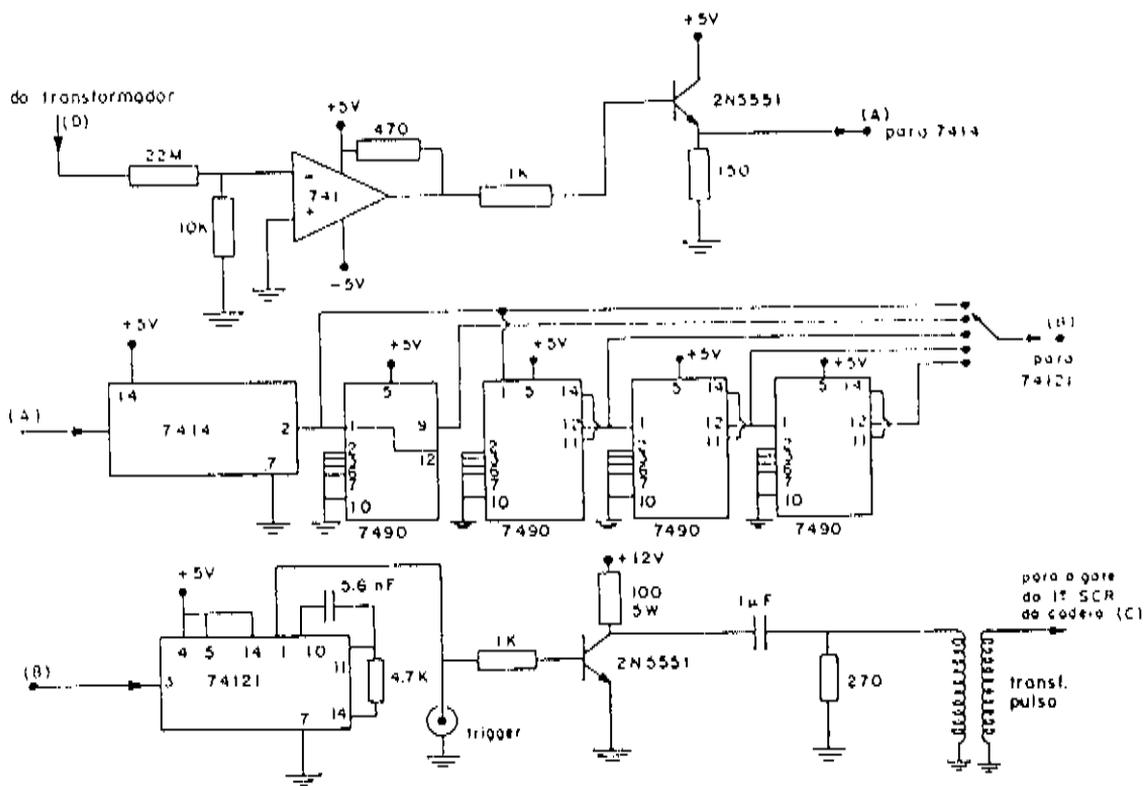


FIGURA 4.4: Circuito de disparo dos SCR's, sincronizado com o ciclo de carga da Blumlein

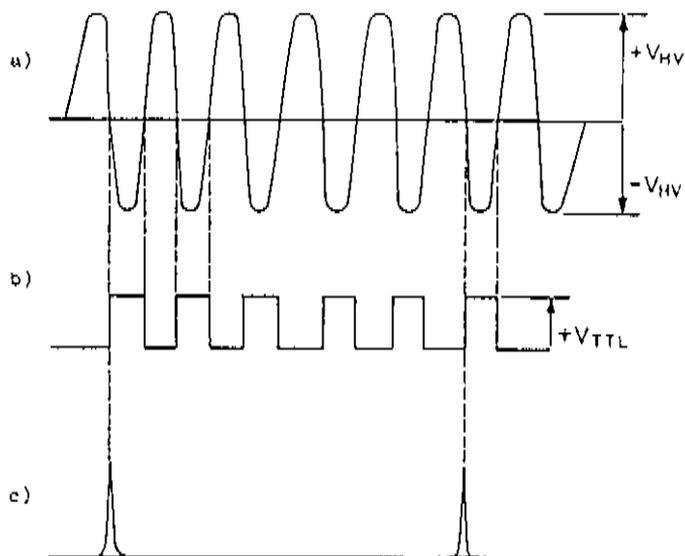


FIGURA 4.5: Esquema de sincronismo do circuito de disparo:  
 a) Tensão alternada no secundário do transformador.  
 b) Sinal na saída do comparador de tensão.  
 c) Sinal de trigger no gate do primeiro SCR.

O sincronismo entre a tensão AC e o disparo dos SCR's, que se dá sempre no momento em que a mesma se torna negativa, ou seja, no momento em que a tensão retificada é zero, fornece um meio de cortar a condução dos SCR's imediatamente após a aplicação do pulso de disparo no gate. Ligamos o primário do transformador a um inversor que, a partir de uma fonte estabilizada de 12V, 7A contínua, fornece uma tensão A.C. variável de 0 a 110V / 100hz para o gerador (Apêndice B). Assim, as taxas de disparo possíveis são: 100, 50, 10, 1 e 0.1 Hz.

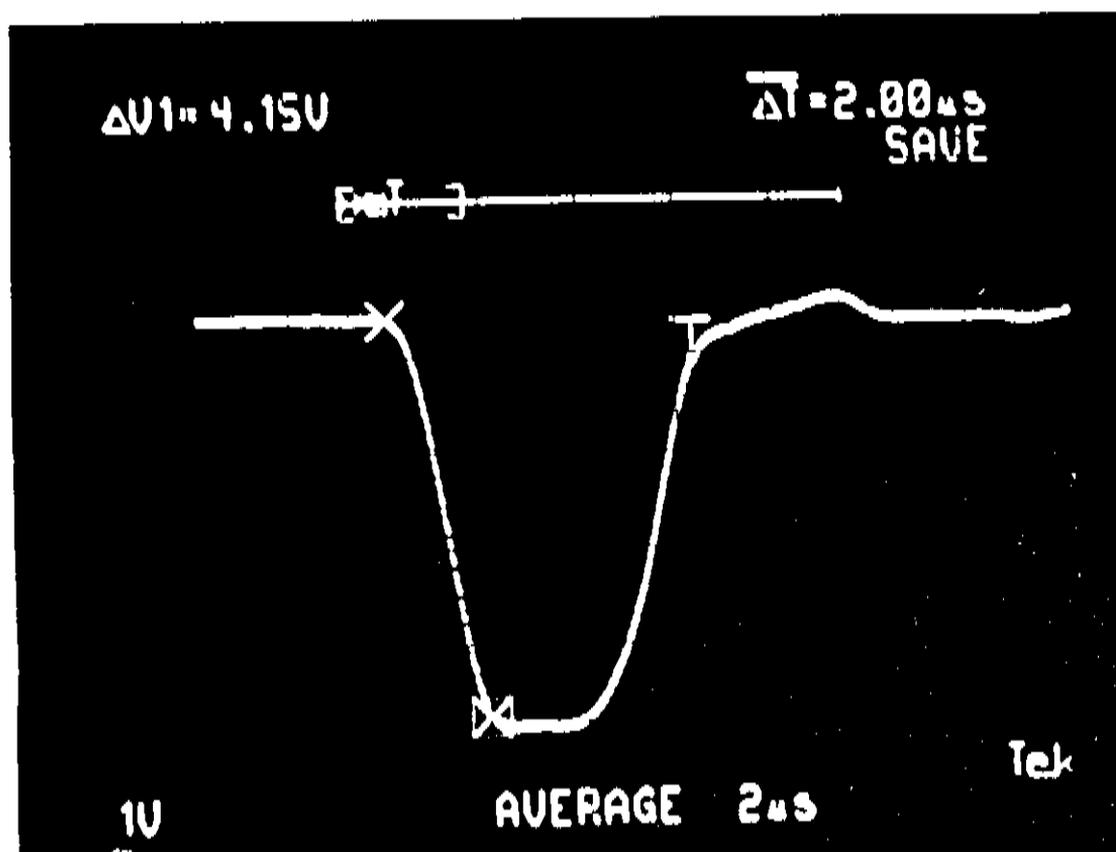


FIGURA 4.6: Oscilograma mostrando forma do pulso de alta tensão. O pulso é negativo com amplitude de 4KV, tempo de subida de 2.0 μs, retorno de 2.2 μs e patamar de 1.0 μs

A forma do pulso pode ser observada na figura 4.6. 0

pulso é negativo, apresentando um tempo de subida de  $2.0\mu s$  e descida de  $2.2\mu s$ , com um patamar de  $1.6\mu s$ . A forma do pulso se mostrou independente da amplitude.

Neste gerador foram introduzidas uma série de inovações em relação aos sistemas geradores de pulso tradicionalmente usados em efeito Kerr eletro-óptico<sup>1-3</sup>, sendo válido portanto destacar sinteticamente essas inovações:

1- Linha de retardo Blumlein discreta, capaz de gerar pulsos da ordem de microssegundos.

2 - Amplitude do pulso igual a da tensão aplicada.

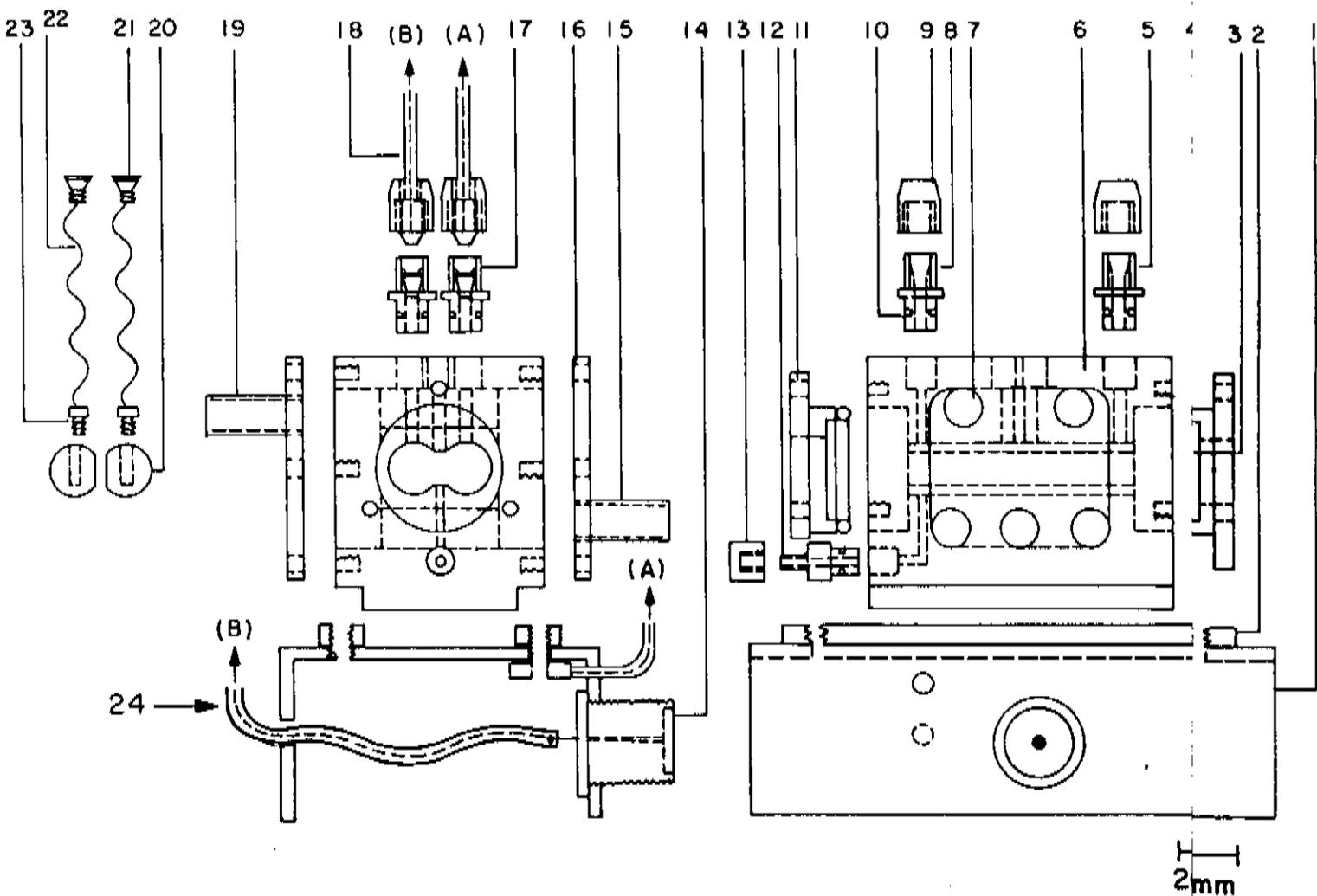
3- Sistemas de carga e disparo mais simples e menos dispendiosos do que aqueles tradicionalmente empregados.

#### 4.2 - CÉLULA DE KERR

Em nosso projeto para a célula de Kerr procuramos incorporar soluções apresentadas recentemente na literatura para a montagem dos eletrodos, fixação das janelas ópticas e facilidade na sua montagem e limpeza<sup>6,7</sup>. O resultado, mostrado na figura 4.7, foi uma célula que apresenta todos os seus componentes removíveis, permitindo sua completa limpeza após a remoção da amostra, a correção do paralelismo dos eletrodos quando necessário e um método de fixação das janelas ópticas que permite reduzir a birrefringência intrínseca das mesmas. Para o corpo da célula foi usado Teflon, por ser um material quimicamente inerte, eletricamente isolante e de fácil usinagem. Para os eletrodos e demais componentes metálicos em contato com o líquido foi usado aço inox. O corpo (6) foi feito em um único bloco de  $80 \times 53 \times 63$  mm, no qual foram feitas duas perfurações transversais paralelas de 13 mm de diâmetro conectadas lateralmente, formando a figura de alteres vista no corte transversal da célula na figura 4.7. Nessas aberturas são

introduzidos os eletrodos (20), dois bastões de aço inox de seção transversal semi-circular com 56.97 mm de comprimento, 13 mm de diâmetro e com uma superfície lateral plana de 8 mm de largura. Estes eletrodos se ajustam sem folga ao corpo da célula, possuindo ranhuras em suas seções laterais que permitem, com o uso de uma chave de fenda, corrigir seu paralelismo. Dois pequenos parafusos de aço inox (23) dispostos no fundo de duas aberturas logo acima dos eletrodos são usados para manter os mesmos fixos no lugar. Esses parafusos preenchem também uma segunda finalidade, que é a de fazer a ligação elétrica entre os eletrodos, nos quais são rosqueados, e o gerador de pulsos. A conexão é feita da seguinte maneira: o sinal de alta tensão sai do gerador via cabo coaxial que é conectado na base de suporte da célula (1). Dessa base saem dois cabos de alta tensão simples (24), para sinal e terra, tendo nas pontas soquetes (18) que podem ser atarraxados aos contatos elétricos (17,21) na parte superior da célula de Kerr. Fios condutores (22) saem desses contatos e são ligados aos parafusos no interior da célula, que fazem a conexão elétrica com os eletrodos.

Para as janelas ópticas (3) foram usadas duas peças de quartzo de 25 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Elas são envolvidas por o-rings (4) que as mantêm fixas ao corpo da célula através da pressão exercida pelos suportes de alumínio (11) que sustentam externamente o conjunto. O fato de as janelas serem circulares e fixadas por pressão permite que elas sejam ajustadas de tal forma que, caso cada uma apresente uma certa birrefringência intrínseca, os eixos de birrefringência de ambas possam ser alinhados de maneira a minimizar a birrefringência do conjunto. Mesmo assim não foi possível eliminar completamente este efeito, sendo que as janelas ópticas apresentam um retardo mínimo medido de  $1.8 \times 10^{-3}$  radianos. Este retardo é, contudo, muito inferior à diferença de fase induzida  $\delta$  e ao ângulo rodado pelo analisador para qualquer dos líquidos medidos, valendo portanto a expressão (A.24) para  $\delta$  apresentada no apêndice A.



**FIGURA 4.7:** Esquema da célula de Kerr: (1) Base, (2) Barras de fixação da célula, (3) Janela de quartzo, (4) O'ring para fixação das janelas, (5) Canal de saída do líquido, (6) Corpo da célula em Teflon, (7) Canal de circulação de fluido térmico, (8) Canal de saída do líquido, (9) Tampa de Teflon, (10) O'ring de vedação, (11) Suporte de alumínio para as janelas ópticas, (12) Canal de entrada do líquido, (13) Tampa de Teflon, (14) Terminal de conexão do cabo coaxial, (15) Canal de entrada de fluido térmico, (16) Placa de latão, (17) Contato elétrico externo, (18) Soquete para ligação dos cabos de HV com os contatos externos da célula, (19) Saída de fluido térmico, (20) Eletrodo de aço inox, (21) Contato elétrico interno, (22) Fio condutor, (23) Parafuso, (24) Cabo de HV

O compartimento da célula é envolvido em uma jaqueta, que permite a circulação de fluido térmico para o controle de temperatura da amostra, a qual consiste em duas áreas retangulares laterais abertas no bloco de Teflon, ligadas por cinco canais internos (7). As laterais são fechadas por placas de latão (16), presas ao corpo da célula por parafusos, com tubos para entrada (15) e saída (19) do líquido termostático.

Para a introdução e retirada de amostras da célula, esta conta com três canais. A amostra é introduzida pelo canal inferior (13), sendo que a presença de dois canais superiores (4,8) facilita a saída do ar durante o processo, evitando a formação de bolhas. Em geral a amostra é mantida isolada no seu compartimento, porém caso seja desejado ou necessário esta configuração permite que a amostra líquida possa circular em um fluxo estacionário entre um reservatório externo e a célula, entrando pelo canal inferior e saindo pelo superior oposto (4), sendo o canal restante (8) usado para evacuar inicialmente o compartimento. Terminais de aço inox (4,8,12) fazem a conexão desses canais com o exterior, permitindo que mangueiras possam ser ligadas para a introdução e/ou circulação da amostra, ou para que tampas de Teflon sejam rosqueadas lacrando a célula, caso o líquido não vá ser constantemente renovado.

A base de suporte (1) é uma peça de ferro no formato de um U invertido com 50 mm de altura, 200 mm de comprimento e 70 mm de largura, em cuja lateral foi feita uma rosca para a conexão fêmea (14) do cabo coaxial vindo do gerador de pulsos e saídas para os cabos de alta tensão que vão para a célula. Esta é fixada no lugar por meio de duas peças de ferro (2) de 80 x 10 x 7 mm presas por parafusos à parte superior da base. Essas peças pressionam as laterais da célula impedindo seu movimento. Por sua vez, a base possui roscas laterais que permitem sua fixação à mesa de trabalho.

### 4.3 - FOTODETECTOR

Para o fotodetector foi usado um tubo fotomultiplicador EMI 6256S com 13 dinodos, para os quais montamos o divisor de tensão mostrado na figura 4.8. Esta configuração para o divisor de tensão, montada conforme as especificações apresentadas no manual da fotomultiplicadora, foi escolhida por apresentar um alto ganho. A tensão catodo-anodo usada, correspondendo à máxima sensibilidade do anodo de 2000 A/L (amperes/lumen) e fornecida por uma fonte de alta tensão comercial, foi de -1610 V. A corrente de catodo, segundo as especificações que acompanham o fototubo, é de 44  $\mu$ A/L. Embora a eficiência quântica da fotomultiplicadora para o comprimento de onda usado no experimento (632.8 nm) seja muito baixa (0.5%), o sinal detectado se apresentou perfeitamente mensurável para todos os materiais. O sistema formado pela fotomultiplicadora e o soquete foi montado no interior de um envoltório metálico, para sua proteção e isolamento da luz ambiente.

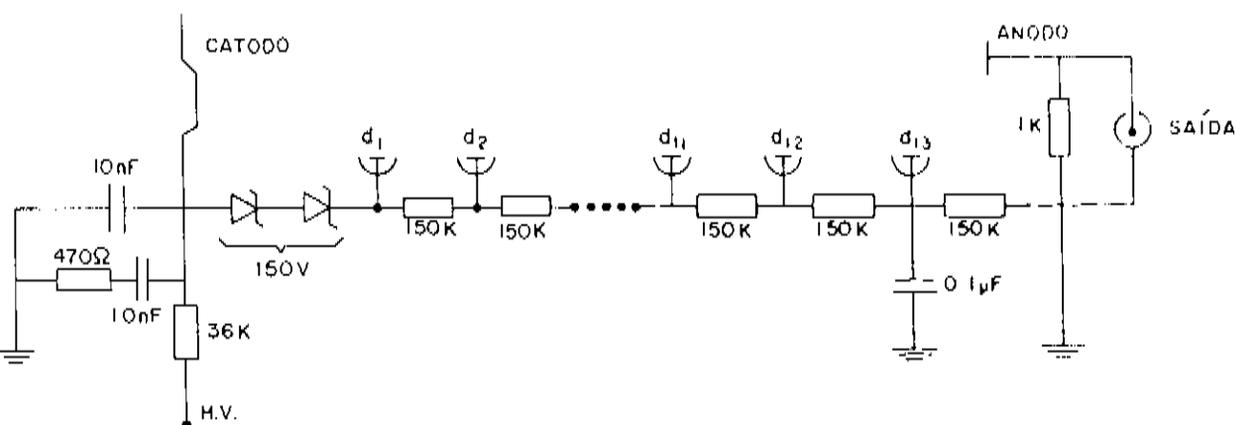


FIGURA 4.8: Circuito divisor de tensão montado para a fotomultiplicadora EMI 6256S.

Na figura 4.9 apresentamos um gráfico da resposta da fotomultiplicadora à intensidade luminosa contínua incidente. Com o analisador cruzado a intensidade será mínima, e a medida que o analisador for girado, a intensidade aumenta segundo a lei de Malus. Assumindo que a tensão medida no osciloscópio seja diretamente proporcional a intensidade, então temos:

$$V = V_0 \text{ sen}^2(\theta) \quad (4.1)$$

onde  $V_0$  corresponde a tensão com o polarizador e analisador paralelos. Graficando a tensão medida, a partir da posição cruzada do analisador, contra o ângulo  $\theta$  rodado, podemos observar a região de resposta linear da fotomultiplicadora, e o valor de  $\theta$  para o qual a mesma se aproxima da saturação. Observando o gráfico da figura 4.9 vemos que a região de resposta linear se estende até aproximadamente  $\text{sen}^2\theta = 0.002$ , o que corresponde a um ângulo de  $2^\circ 30'$ , ou  $0.052$  radianos, e a partir daí a resposta da fotomultiplicadora à intensidade de luz incidente decresce rapidamente, sendo que para  $\text{sen}^2\theta = 0.0076$  (ou  $\theta = 5^\circ$ ) já está bem próxima da saturação.

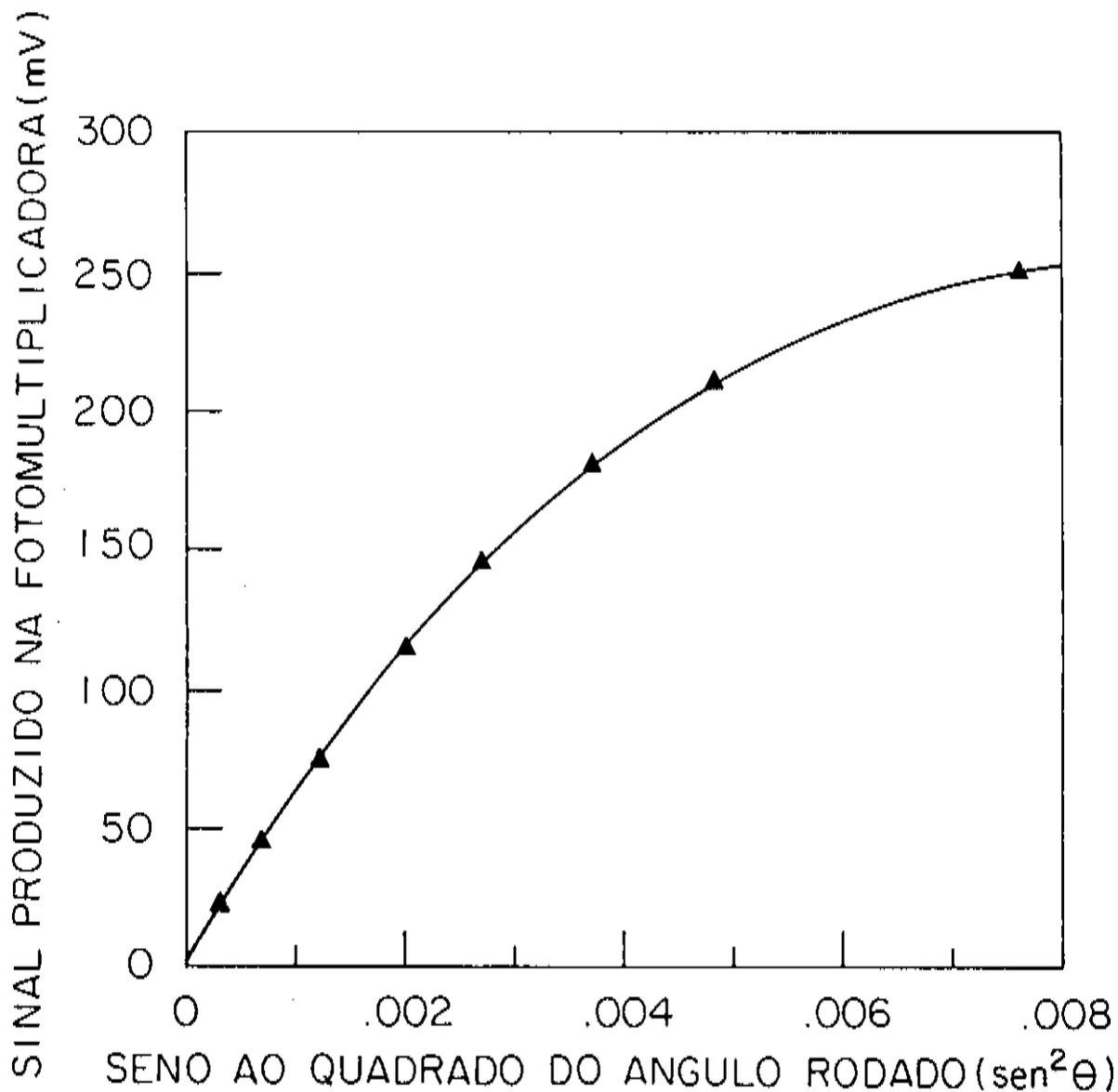


FIGURA 4.9: Gráfico da tensão produzida na fotomultiplicadora devido a intensidade luminosa incidente versus o seno quadrado do ângulo rodado pelo analisador. A reta foi plotada aproximando os pontos experimentais por um polinômio de grau 3.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Krause S. and O'Konski C. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5082 (1959)
- 2 - Beevers M. S. and Khanarian G., *Aust. J. Chem.*, 32, 263 (1979)
- 3 - Khanna R. K. Dempsey E. and Jones G. P., *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 11, 1210 (1978)
- 4 - Waugh A. R., *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 14, 615 (1981)
- 5 - Glasoe G. N. and Lebacqz J. V., *Pulse Generators*. McGraw-Hill, New York (1948).
- 6 - Wijmenga S. S. van der Touw F. and Mandel M., *J Phys. E: Sci. Instrum.*, 18, 673 (1985)
- 7 - Kikuchi K. Honda G. and Watanabe H.J., *Phys. E: Sci. Instrum.* 21, 568 (1987)

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

## 5.1 - SOBRE AS AMOSTRAS

Foram feitas medidas do efeito Kerr eletro-óptico nos seguintes líquidos: água, acetona, clorofórmio, ácido acético, isopropil benzeno (cumeno), nitrometano e quinolina. Destes, somente a água foi previamente purificada. As amostras de água usadas, obtidas junto ao Grupo de Hidrogênio do IFGW, foram destiladas e deionizadas em equipamento do referido grupo, possuindo uma condutividade da ordem de  $10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ . A dificuldade em fazer uma purificação prévia nos demais líquidos usados levou à escolha de materiais comerciais com o mais alto grau de pureza possível. Desta forma, a acetona e clorofórmio eram de grau espectroscópico (Merk, 99.9 % de pureza) enquanto o ácido acético (Merk), nitrometano (Fisher), isopropil benzeno (Gehalt/Assay) e quinolina (Reagen) eram de grau analítico (99.0 %). Quanto a seu aspecto físico, todos estes líquidos se apresentavam incolores, exceto pela quinolina que apresentava uma coloração escura.

Durante o processo de medidas, não foram observados problemas de aquecimento e/ou condução nas amostras citadas, porém ao se tentar medir dissulfeto de carbono (Reagen, grau analítico, 99,0%), sua condutividade se mostrou elevada o suficiente para descascar a impedância entre a Blumlein e a carga de impedância  $Z_0 = 470 \text{ Ohms}$  em paralelo com a célula, distorcendo completamente o pulso de alta tensão e tornando inviável as medidas com esse líquido, ao menos sem uma prévia purificação do mesmo. Este comportamento não foi observado em nenhum dos outros materiais analisados.

Para a medida de misturas binárias optamos por fixar um único material como solvente para todas as amostras e a

partir daí observamos o comportamento da constante de Kerr da mistura com a variação da fração molar do soluto. A fração molar é um valor adimensional entre 0 e 1 que fornece a relação entre o  $n^{\circ}$  de moles do soluto (ou solvente) e o  $n^{\circ}$  de moles da solução. Para uma solução com apenas um soluto, temos a expressão:

$$X_1 = n_1 / (n_1 + n_2) \quad (5.1)$$

onde:  $X_1$  = fração molar do soluto  
 $n_1$  =  $n^{\circ}$  de moles do soluto  
 $n_2$  =  $n^{\circ}$  de moles do solvente

(os índices 1 e 2 usados aqui sempre se referem ao soluto e solvente, respectivamente). O número de moles do soluto é dado por:

$$n_1 = m_1 / M_1 \quad (5.2)$$

com:  $m_1$  = massa do soluto  
 $M_1$  = massa molar do soluto

As expressões para a fração molar e  $n^{\circ}$  de moles do solvente são as mesmas dadas por (5.1) e (5.2), bastando fazer a necessária troca de índices. Fixando a massa da solução,  $m = m_1 + m_2$ , podemos encontrar os valores de  $m_1$  para cada fração molar desejada, e assim preparar as amostras. Porém, ao invés das massas de soluto e solvente optamos por trabalhar com seus volumes, o que possibilita o preparo das soluções por pipetagem. Para isso usamos a relação entre massa e densidade, e escrevemos (5.2) como:

$$n_1 = V_1 D_1 / M_1 \quad (5.3)$$

onde:  $V_1$  = volume do soluto  
 $D_1$  = densidade do soluto

Se fixarmos o volume  $V$  da solução, dado por:

$$V = V_1 + V_2 \quad (5.4)$$

onde  $V_2$  é o volume do solvente, podemos substituir os valores para o  $n^\circ$  de moles do soluto e solvente em (5.1) usando (5.3) e (5.4) e obtemos então uma expressão para o volume  $V_1$  como função de  $X_1$ , dada por:

$$V_1 = \frac{X_1 M_1 D_2 V}{X_1 (M_1 D_2 - M_2 D_1) + M_2 D_1} \quad (5.5)$$

Na tabela 5.1 apresentamos os líquidos que foram empregados no estudo de efeito Kerr em misturas binárias bem como os valores de suas massas molares e densidades<sup>1</sup>

líquidos	Fórmula molecular	Massa Molar M (g/mol)	Densidade (g/ml a 20°C)
acetona	$CH_3COCH_3$	58.08	0.79
água	$H_2O$	18.01	1.00
ácido acético	$CH_3CO_2H$	60.05	1.05
nitrometano	$CH_3NO_2$	61.04	1.13
isopropil benzeno (cumeno)	$C_9H_{12}$	120.20	0.86
quinolina	$C_9H_7N$	129.16	1.09

TABELA 5.1: Relação dos materiais usados no estudo do efeito Kerr em misturas, apresentando os valores de suas massas molares e densidades, usadas no cálculo da fração molar do soluto

Como solvente fixamos a acetona, na qual os materiais restantes listados acima se apresentam solúveis em todas as proporções. Para cada um destes materiais foram preparadas soluções onde sua fração molar foi variada entre 0 (solvente

puro) e 1 (soluto puro) em intervalos de 0,1. O volume  $V$  foi fixado em 10 ml para todas as soluções, e para cada fração molar o valor correspondente para o volume do soluto era estimado usando a expressão (5.5) e os valores apresentados na tabela 5.1. As amostras eram então preparadas por pipetagem, com pipetas de 10 e 5 ml e bombas de sucção de válvula tripla.

## 5.2 - SISTEMA DE MEDIDAS

O sistema usado para medir a birrefringência induzida é mostrado na figura 5.1.

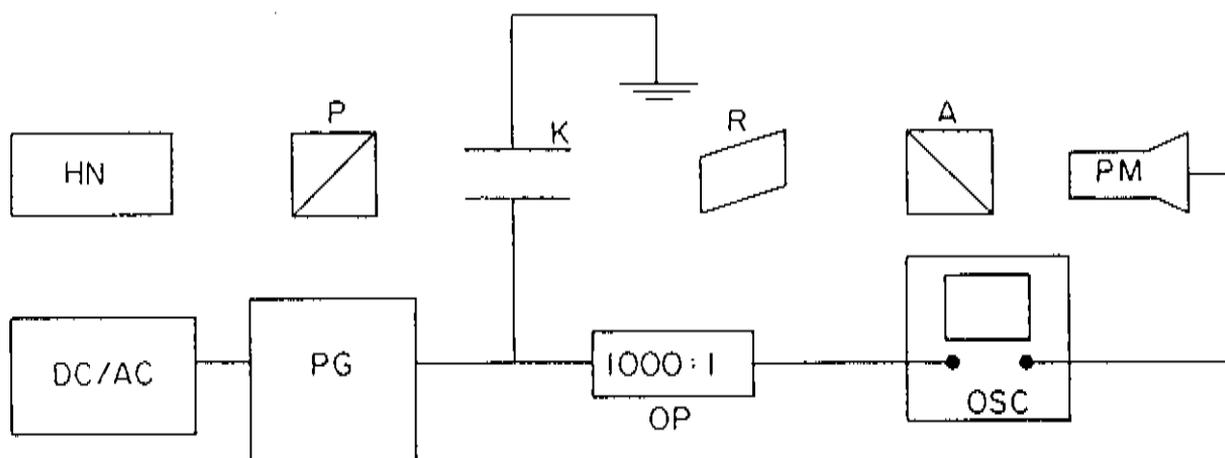


FIGURA 5.1: Sistema para medir a birrefringência induzida eletricamente, (HN) Laser de Hélio-Neônio, (P) Polarizador, (K) célula de Kerr, (R) Retardador de  $\lambda/4$ , (A) Analisador, (PM) Fotomultiplicadora, (PG) Gerador de pulsos, (OSC) Osciloscópio, (OP) Ponta de prova de alta tensão divisora por 1000, (DC/AC) Inversor 12V DC para 0-110 V AC.

Para a medida da birrefringência induzida foi empregada a técnica de sinal nulo, descrita no capítulo 3, com os componentes ópticos dispostos na configuração tradicional. O eixo de polarização do polarizador (P) forma  $45^\circ$  com a direção do campo aplicado na célula (K), é paralelo ao eixo rápido do retardador de  $\lambda/4$  (R) e está cruzado com o analisador (A). Ambos polarizador e analisador foram montados em suportes que permitem a rotação dos mesmos em torno de seus respectivos eixos ópticos, sendo que a leitura do ângulo rodado pode ser feita com precisão de  $0.05^\circ$  e  $0.005^\circ$  respectivamente. Para o retardador, substituímos a placa de quarto de onda geralmente usada por um "Fresnel rhomb", mostrado na figura 5.2. Este é basicamente um prisma de vidro desenhado para produzir reflexão interna total da luz incidente em cada uma de suas faces oblíquas. Cada reflexão provoca um retardo de  $45^\circ$  entre as componentes de polarização da luz, de tal forma que com duas reflexões tem-se um retardo de  $90^\circ$ .

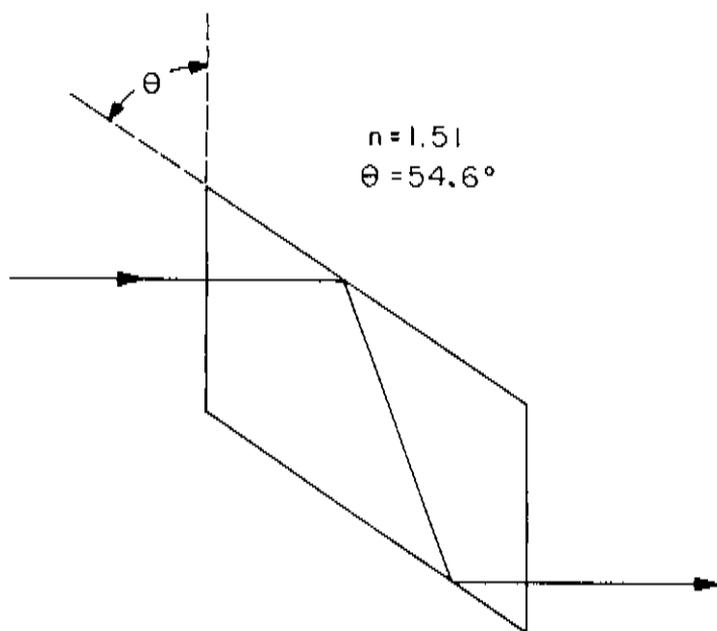


FIGURA 5.2: Vista lateral de um "Fresnel rhomb" mostrando o ângulo crítico  $\theta$  formado entre suas faces e indicando o índice de refração  $n$ . A sela representa o caminho percorrido pela luz para um retardo de  $\lambda/4$  entre suas componentes de polarização.

Sua principal vantagem reside no fato de ser acromático, o que não ocorre nas placas de  $\lambda/4$  onde o retardo depende do comprimento de onda empregado. Sua maior limitação está no fato de o feixe de luz ter que incidir perpendicularmente à sua face de entrada, o que torna mais difícil o seu alinhamento. Para superar esse problema, o "Fresnel rhomb" foi montado em um suporte de precisão que permite a rotação do retardador em torno de seus três eixos, possibilitando correções em seu alinhamento.

Para a maioria das amostras foi usado como fonte de luz um laser de Hélio-Neônio Spectra Physics ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) de 1 mW de potência. Para quinolina e suas misturas em acetona, que apresentam uma forte absorção na região do visível, usamos um laser de Hélio-Neônio Melles Griot de 20 mW. Neste caso foi tomado o cuidado de expor as amostras o mínimo de tempo necessário para a realização das medidas e aumentar o intervalo de tempo entre medidas consecutivas, visando evitar efeitos de aquecimento do material pela absorção da radiação do laser.

Após a introdução da amostra e do devido alinhamento do sistema óptico, pulsos de alta tensão eram aplicados sobre a célula, com frequência em geral de 10 Hz. O sinal produzido na fotomultiplicadora pela birrefringência induzida era monitorado por um osciloscópio digital Tektronix modelo 2221 juntamente com uma amostra do pulso de alta tensão aplicado, atenuado por um fator de 1000 por uma ponta de prova rápida de alta tensão Tektronix P 6015. A aquisição do sinal foi feita com o osciloscópio no modo "average" para permitir a eliminação do ruído de fundo da fotomultiplicadora. A figura 5.3 apresenta um oscilograma mostrando o pulso de alta tensão aplicado e o sinal na fotomultiplicadora produzido pela birrefringência induzida em uma amostra de água.

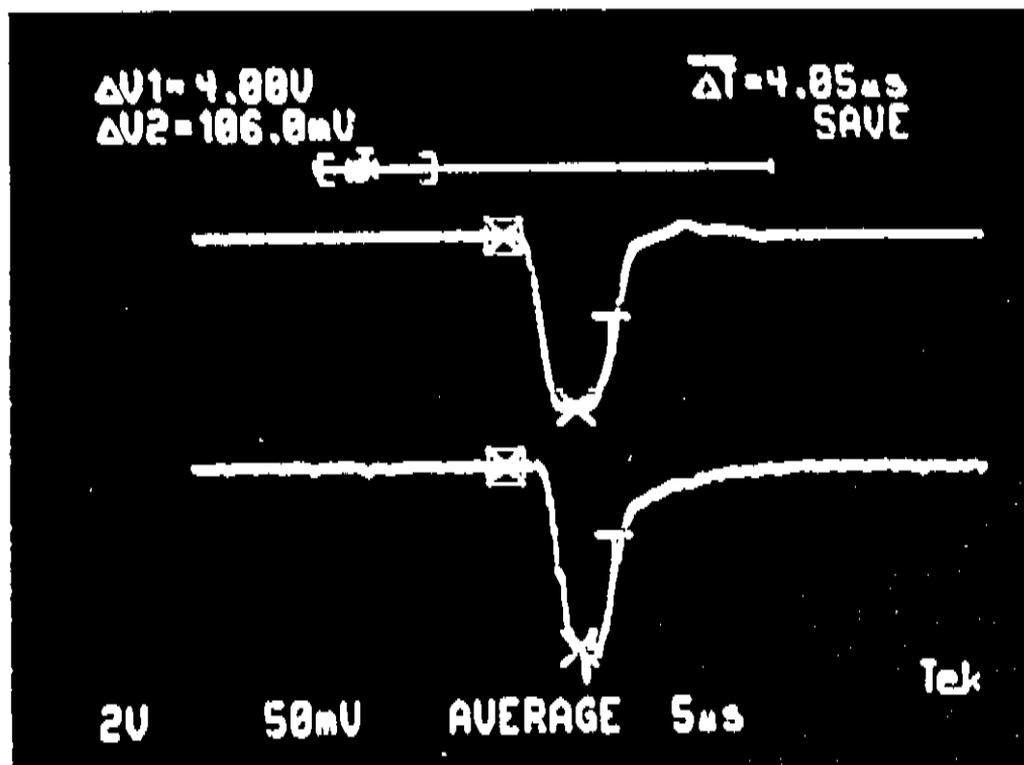


FIGURA 5.3: Oscilograma mostrando um pulso de 4KV aplicado sobre a célula (traço superior) e o sinal na fotomultiplicadora produzido pela birrefringência induzida em uma amostra de água (traço inferior)

Em cada medida a amplitude e frequência dos pulsos de tensão eram mantidas constantes enquanto o analisador era rodado, a partir de sua posição cruzada em relação ao polarizador, até que o sinal de birrefringência observado no osciloscópio fosse anulado. O valor do ângulo  $\theta$  rodado para atingir essa condição era então anotado, um novo valor para os pulsos de tensão fixado e as medidas repetidas. Para cada amostra eram feitas em geral de 6 a 7 medidas com diferentes valores de tensão aplicada. Em cada líquido estudado foram feitas medidas com pelo menos três amostras diferentes, repetindo em todas elas os mesmos valores para a amplitude dos pulsos. Os valores encontrados para  $\theta$  entre essas medidas mostraram uma variação dentro de 2%. Esta variação pode ser explicada levando-se em conta que uma das principais fontes

de erro no experimento está na medida da tensão aplicada sobre a célula. A medida da amplitude dos pulsos foi feita através do osciloscópio, apresentando um erro de 1% na sua leitura. Sendo o ângulo rodado pelo analisador proporcional ao quadrado do campo elétrico, e conseqüentemente ao quadrado da tensão, temos um erro relativo de 2% entre os valores medidos para  $\theta$ . Aqui não consideramos o erro na medida de  $d$ , a distância entre os eletrodos, já que este parâmetro permanece fixo para todas as medidas em um determinado líquido, sendo seu erro sistemático. Porém sua contribuição para o erro no valor absoluto da constante de Kerr dos líquidos medidos é da ordem de 6%. Isto se deve ao fato de usarmos um paquímetro para medir  $d$ , obtendo:  $d = 1.70 \pm 0.05$ , o que representa um erro de aproximadamente 3% que entrará na expressão para o campo elétrico ao quadrado. Somado ao erro na medida do campo, temos um erro na medida do valor absoluto de B de 8%. Com relação à frequência dos pulsos de alta tensão aplicados, não foram observadas diferenças significativas nos valores obtidos em medidas feitas a 10, 1 ou 0.1 Hz o que, em caso contrário, poderia indicar um efeito de aquecimento da amostra com o aumento da taxa de disparos. Para os problemas de saturação da fotomultiplicadora, prováveis de ocorrer nos líquidos com constante de Kerr mais elevada como acetona, fixamos a máxima amplitude para o campo aplicado sobre a célula de modo a que o correspondente ângulo rodado pelo analisador para satisfazer a condição de nulo não atingisse a região de saturação da fotomultiplicadora, em torno de  $5^\circ$  conforme mostrado no gráfico da figura (4.9). Em acetona, que apresentava o valor mais alto de B dentre os líquidos medidos, o máximo valor de tensão para os pulsos aplicados foi de 3.2 KV o que correspondeu a uma rotação do analisador de  $3^\circ 48'$ , já no início da região de resposta não linear do fotodetector.

Usando a relação (3.11) entre o ângulo rodado e a diferença de fase induzida, e considerando para esta a correção para a birrefringência residual das janelas ópticas

dada pela expressão (A.24) do apêndice A, plotamos os pontos experimentais para cada material em um gráfico de  $\delta \times E^2$ , conforme mostrado na figura 5.4 para os dados obtidos em água, juntamente com o "fitting" da reta que melhor se ajusta a esses pontos

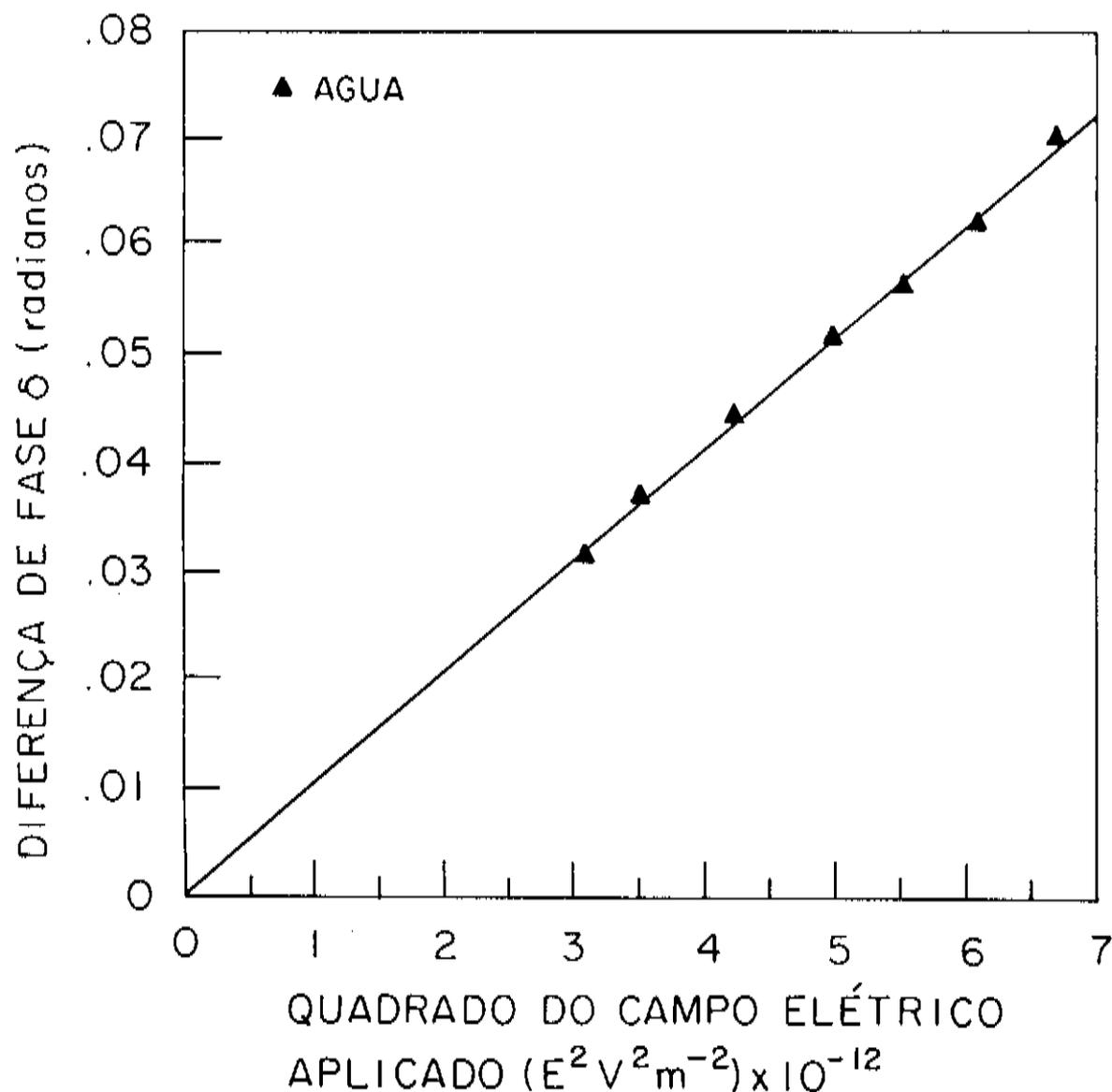


FIGURA 5.4: Gráfico dos valores medidos para a diferença de fase induzida em água como função do campo elétrico aplicado sobre a amostra. A linha traçada representa a reta que melhor se ajusta aos pontos, calculada por regressão linear.

Partindo da relação (1.2) entre a diferença de fase induzida e o campo aplicado e usando o valor para o coeficiente angular da reta, dado por:

$$m = \lim_{\Delta E^2 \rightarrow 0} \left[ \frac{\Delta \delta}{\Delta E^2} \right] \quad (5.6)$$

podemos estimar o valor experimental da constante de Kerr B pela expressão:

$$B = \frac{m}{2\pi L} \quad (5.7)$$

onde L é o comprimento efetivo atravessado pela luz sob a ação do campo elétrico, e vale 57.71 mm conforme foi calculado no capítulo 2. No próximo capítulo apresentamos os resultados para as medidas em líquidos e misturas.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Handbook of Chemistry and Physics - 53<sup>RD</sup> Edition  
Chemical Rubber Co.: Cleveland (1972-1973)

## RESULTADOS OBTIDOS

## 6.1 - LÍQUIDOS PUROS

A tabela 6.1 apresenta os sete líquidos puros examinados, juntamente com os valores do índice de refração ( $n$ ), constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e momentos de dipolo elétrico ( $D$ ) (medido para os correspondentes gases) de cada um deles.

Líquidos	$n$	$\epsilon$	$D^*$
água	1.330	78.5	1.84
acetona	1.359	20.7	2.88
clorofórmio	1.4459	4.806	1.01
nitrometano	1.382	36.5	3.46
ácido acético	1.3716	6.15	1.74
quinolina	1.6268	9.00	2.29
isopropil benzeno	1.4915	2.38	0.79

TABELA 6.1: Relação dos líquidos medidos, juntamente com seus valores de índice de refração, constante dielétrica e momento de dipolo elétrico. O valor de  $n$  é dado para  $\lambda = 589,3$  nm e  $20^\circ\text{C}$ . Valor de  $\epsilon$  também é dado para  $T = 20^\circ\text{C}$ . (\*) Os valores do momento de dipolo elétrico ( $D$ ) são dados para a fase gasosa dos materiais listados, em unidades debye (unidade cgs),  $1 \text{ debye} = 3.33564 \times 10^{-30}$  coulomb-metro.

Os resultados das medidas de birrefringência induzida são mostrados nos gráficos das figuras 6.1 e 6.2. Foram feitos ajustes de curva para os pontos experimentais usando mínimos quadrados, com os coeficientes angulares das

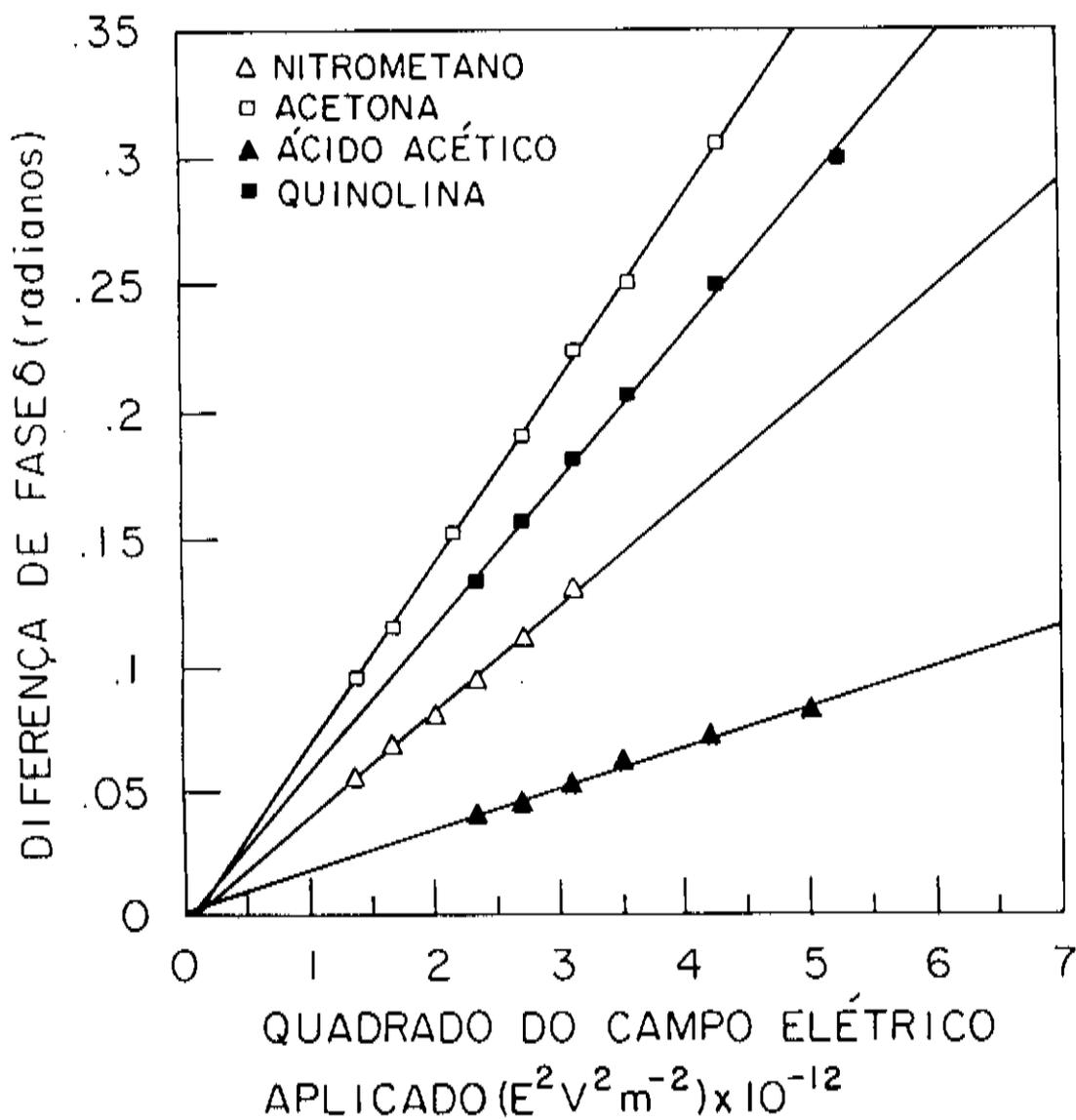


FIGURA 6.1: Gráficos de  $\delta \times E^2$  para acetona, nitrometano, ácido acético e quinolina. Usamos mínimos quadrados para traçar as retas correspondentes aos pontos experimentais

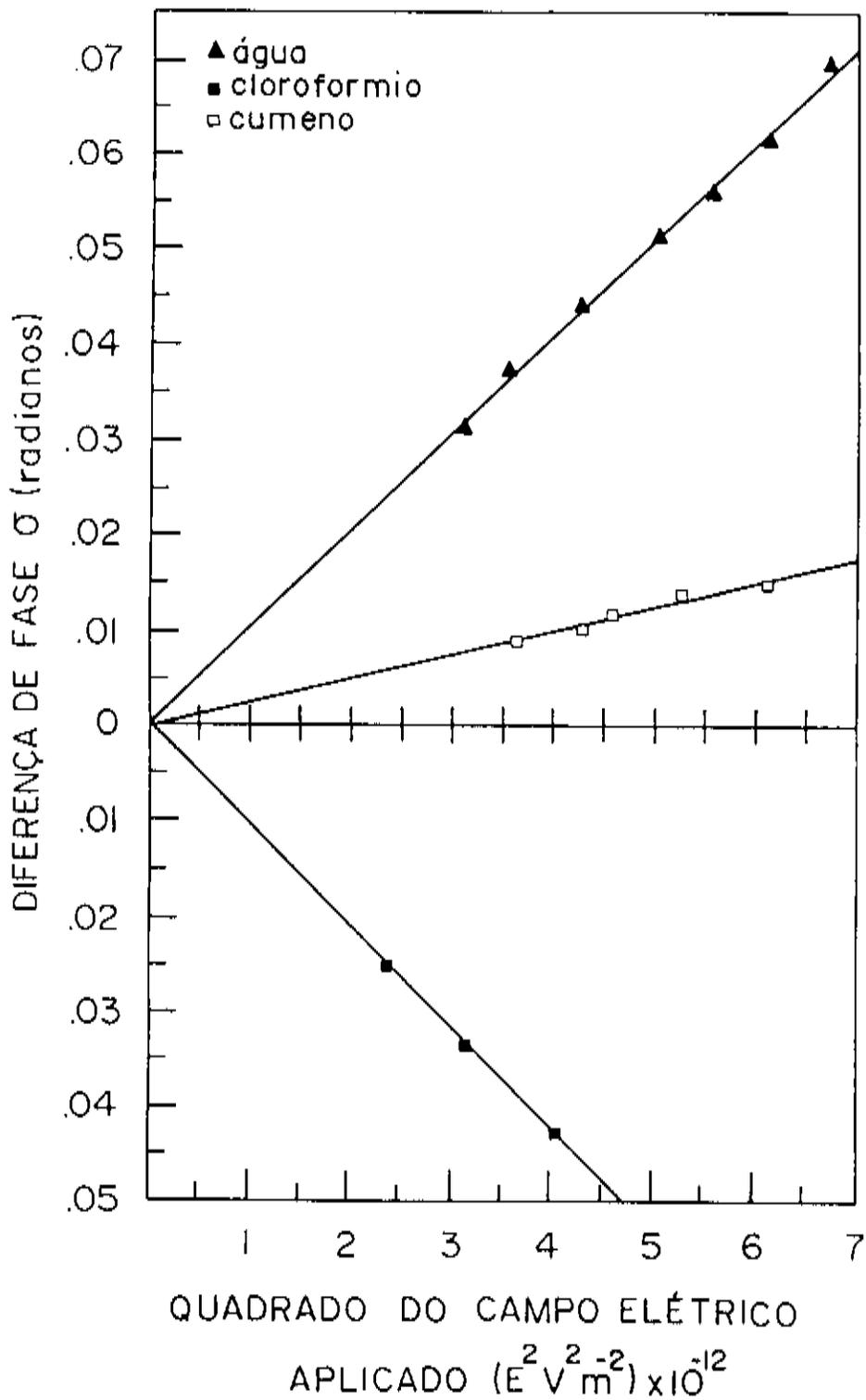


FIGURA 6.2: Gráficos de  $\delta \times E^2$  para os valores medidos de água, isopropil benzeno (cumeno) e cloroformio. As retas foram ajustadas aos pontos experimentais usando mínimos quadrados.

retas obtidas sendo usados para estimar o valor de B dos líquidos correspondentes.

Para os materiais examinados a lei de Kerr se mostrou válida em todo o intervalo de campos elétricos aplicados, não tendo sido observados desvios da linearidade em nenhum líquido. Os valores negativos para  $\delta$  no caso do clorofórmio representam o fato de que a rotação do analisador para atingir a condição de nulo neste líquido foi em sentido contrário ao dos demais líquidos, o que permite concluir que para o clorofórmio, o sinal de sua constante de Kerr é negativo. Os valores obtidos a partir dos diversos gráficos plotados foram divididos em dois grupos. No primeiro grupo estão os valores para água, acetona e clorofórmio. Estes líquidos tem sido objeto de medidas em vários trabalhos recentes onde técnicas usando campos elétricos pulsado são empregadas, o que possibilita uma comparação direta destes trabalhos com nossos resultados, permitindo estimar a sensibilidade do sistema. Para o segundo grupo, composto por nitrometano, quinolina, isopropil benzeno e ácido acético, somente valores obtidos com o uso de campos elétricos estáticos são conhecidos até o momento, o que permite uma comparação entre técnicas diferentes.

Para o primeiro grupo de medidas, os resultados são mostrados na tabela 6.2 juntamente com os valores obtidos por quatro outros trabalhos empregando campos elétricos pulsados e comprimento de onda de 632.8 nm, além dos valores obtidos com campos estáticos fornecidos pela International Critical Tables<sup>1</sup>. Para estes valores, originalmente medidos para o comprimento de onda de 589.3 nm, calculamos o valor de B para 632.8 nm usando a lei de dispersão de Havelock, dada pela expressão (2.8) do capítulo 2.

Referência	Temperatura (K)	Constante de Kerr B [ $10^{-14}$ (m V <sup>-2</sup> ) ]		
		Água	Acetona	Clorofórmio
Este trabalho	295	2.91	21.1	-3.02
Kikuchi e outros <sup>2</sup> (1988)	298	2.88	.....	.....
Beevers e Kanarian <sup>3</sup> (1979)	293	3.00	21.5	-3.11
Khanna e outros <sup>4</sup> (1978)	293	2.92	22.4*	.....
Aroni e outros <sup>5</sup> (1975)	293	2.96	.....	-3.00
Intern. Critical Tables (1930)**	293	4.08 <sup>+</sup>	16.7 <sup>+</sup>	-3.31 <sup>+</sup>

TABELA 6.2: Valores para a constante de Kerr da água, acetona e clorofórmio, medidas a 632.8 nm e à temperatura de 295 K, comparados com os resultados obtidos em outros trabalhos empregando campos elétricos pulsados, e valores para campos estáticos extraídos da ref. (1). (\*) Valor originalmente dado em relação ao CS<sub>2</sub>, cuja constante de Kerr para  $\lambda = 632.8$  nm é de  $3.24 \times 10^{-14}$  (m V<sup>-2</sup>). (\*\*) Valores medidos para  $\lambda = 589.3$  nm, e extrapolado para  $\lambda = 632.8$  usando a lei de dispersão de Havelock. (+) Valor originalmente dado em relação ao CS<sub>2</sub> cuja constante de Kerr para  $\lambda = 589.3$  nm é de  $3.50 \times 10^{-14}$  (m V<sup>-2</sup>).

Na tabela 6.3 apresentamos os resultados obtidos por nós para nitrometano, quinolina, ácido acético e isopropil benzeno, medidos a  $\lambda = 632.8$  nm com campos pulsados, juntamente com aqueles fornecidos pela International Critical Tables, medidos com campos elétricos estáticos, para  $\lambda = 589.3$  nm e convertidos para  $\lambda = 632.8$  nm usando a lei de dispersão de Havelock.

Líquidos	Constante de Kerr B	
	[ $10^{-14}$ (m $\bar{V}^2$ ) ]	
	Este Trabalho T = 295 K	Intern. Crit. Tables* T = 293 K
Nitrometano	11.50	10.9
Quinolina	16.08	15.3
Ácido Acético	4.83	4.31
Isopropil Benzeno (Cumeno)	0.71	3.40**

TABELA 6.3: Valores obtidos em nosso trabalho para quinolina, nitrometano, isopropil benzeno e ácido acético, comparados com aqueles obtidos pela referência (1). (\*) Os valores originais foram medidos para  $\lambda = 589,3$  nm e dados em relação ao  $CS_2$  da mesma forma que para a tabela 6.2. (\*\*) Valores medidos entre as temperaturas de 160 e 178  $^{\circ}C$

## 6.2 - MISTURAS BINÁRIAS DE LÍQUIDOS

As figuras 6.3, 6.4 e 6.5 apresentam os resultados das medidas em misturas binárias da constante de Kerr B em função da fração molar dos solutos: água, ácido acético, quinolina, isopropil benzeno e nitrometano em acetona. Na figura 6.3 são mostrados os gráficos para os sistemas acetona-água e acetona-ácido acético. Para acetona-água podemos observar um forte desvio positivo da aditividade, com a constante B da mistura tornando-se maior que a de seus componentes puros, para concentrações de água entre 0.1 e 0.6. O valor máximo de B ocorre em 0.4, onde  $B = 22.54 \times 10^{-14}$  (m  $\bar{V}^2$ ), sendo 7% superior ao da acetona pura.

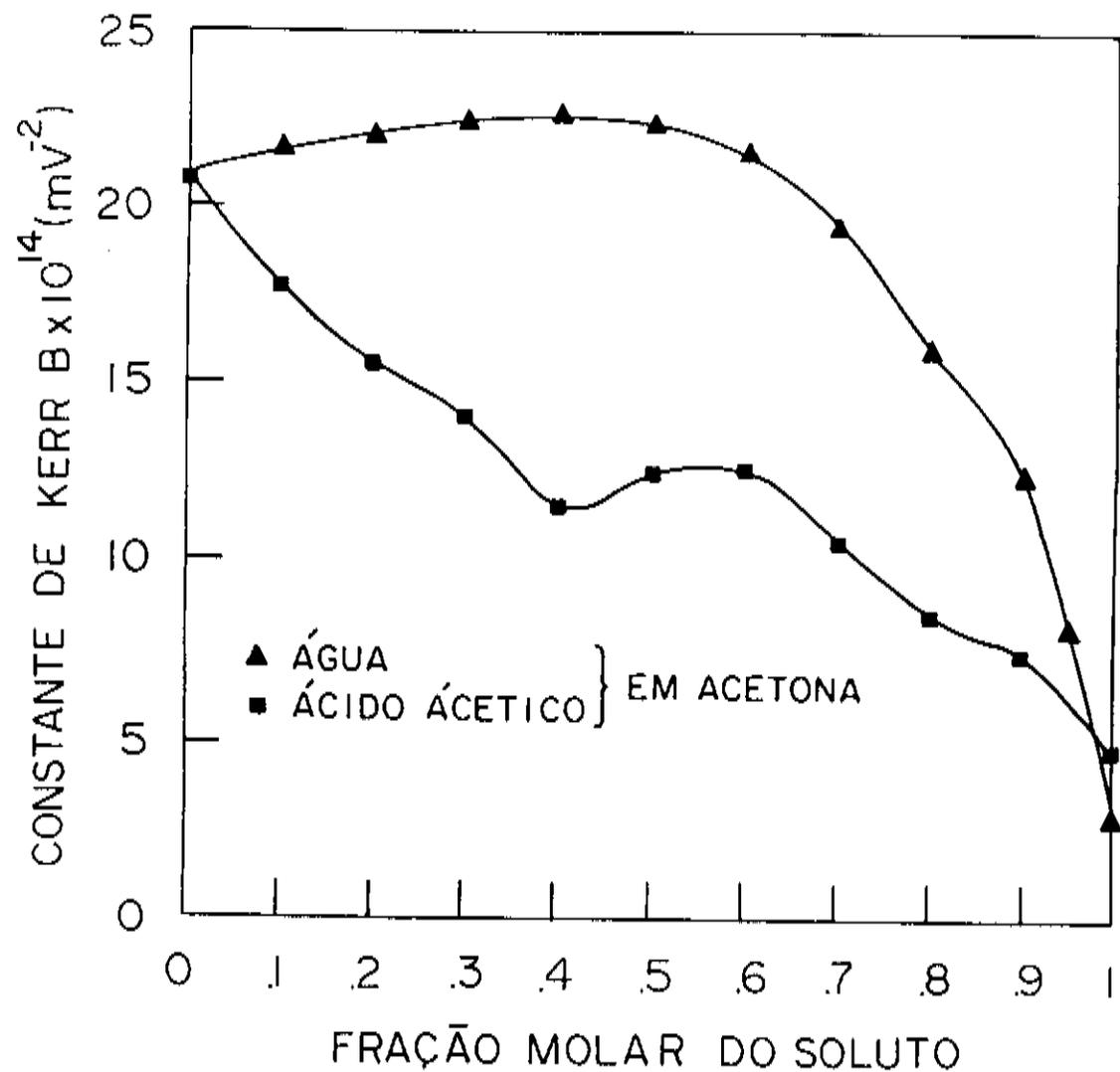


FIGURA 6.3: Constante de Kerr  $B$  versus fração molar do soluto para os sistemas binários acetona-água e acetona-ácido acético. As linhas apenas ligam os pontos experimentais servindo para orientar a visão.

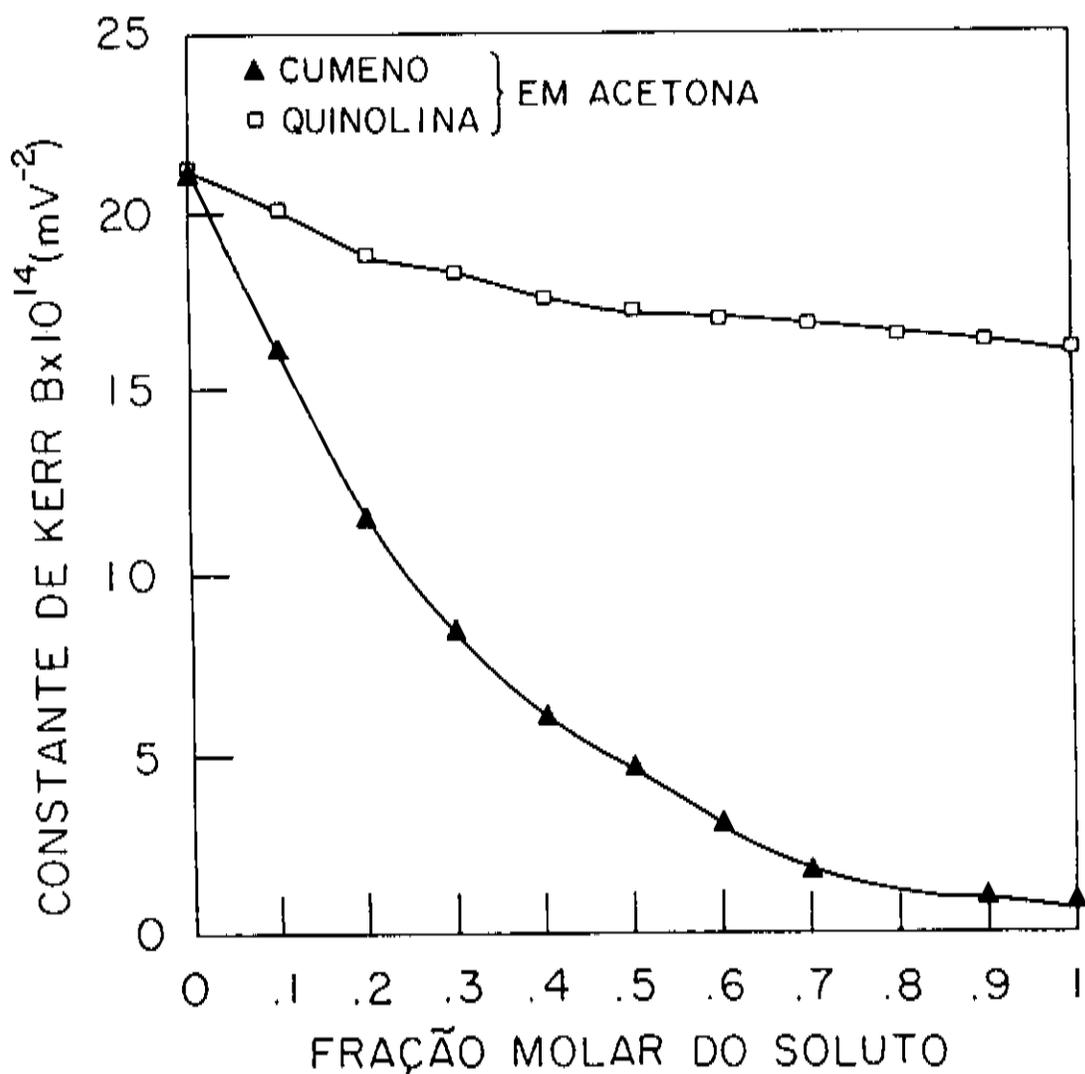


FIGURA 6.4: Gráficos de  $B$  da solução versus fração molar do soluto para os sistemas acetona-quinolina e acetona-cumeno. As linhas apenas ligam os pontos experimentais.

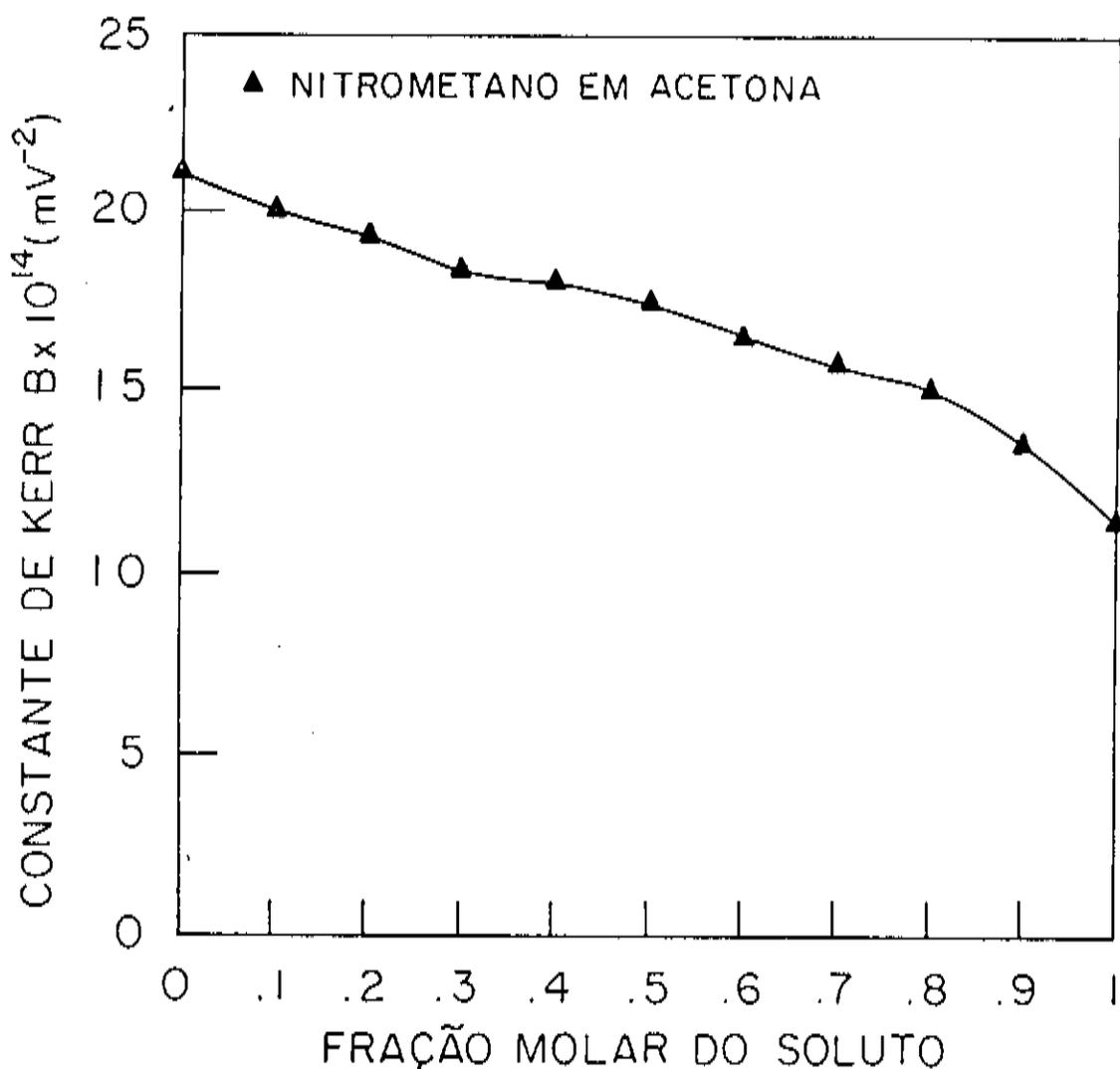


FIGURA 6.5: Gráfico de  $B$  da solução versus fração molar do soluto para o sistema acetona-nitrometano. Novamente as linhas apenas unem os pontos para facilitar a visão.

Para o sistema acetona-ácido acético, embora a variação de B tenha permanecido dentro do intervalo delimitado pelos valores para acetona pura e para o ácido acético puro, seu comportamento se apresenta anômalo, com um desvio negativo da linearidade para concentrações até 0.4, onde observamos um aumento do valor de B, tornando o desvio positivo a partir de 0.5. Na figura 6.4 são mostrados os gráficos para os sistemas acetona-quinolina e acetona-isopropil benzeno. Para o primeiro sistema, onde ambos os líquidos possuem constantes muito próximas uma boa aproximação da aditividade, com um leve desvio negativo, é encontrada. Para o segundo sistema, B se distancia negativamente da aditividade, diminuindo rapidamente seu valor com o aumento da fração molar do isopropil benzeno. Finalmente na figura 6.5, o gráfico do sistema acetona-nitrometano é apresentado. Da mesma forma que para o sistema acetona-quinolina, os valores de B para ambos os líquidos que compõem este sistema são elevados, e a constante da mistura se aproxima da aditividade, com um pequeno desvio positivo a partir de 0.4.

### 6.3 - DISCUSSÃO SOBRE OS RESULTADOS

Da tabela 6.2 podemos ver que os valores para a constante de Kerr da água estão em boa concordância com os dados obtidos por Kikuchi e outros (diferença de 1%), Aroney e outros (menos de 2%) e Khanna e outros (menos de 1%), mostrando uma maior discrepância, de cerca de 3%, com respeito aos dados publicados por Beevers e outros. Para acetona temos que a diferença entre nosso resultado e os demais são de 2% em relação a Beevers e outros e de 6% comparado com o publicado por Khanna e outros, enquanto para clorofórmio os valores diferem de 3% em relação aos de Beevers e em menos de 1% com os de Aronei. A concordância é em geral muito boa com os experimentos usando campos pulsados, principalmente considerando que nosso erro experimental foi estimado em 8%. Vale notar que a maior

diferença encontrada, entre o valor para acetona medido por Khanna e outros e aquele medido por nós, foi de 6%. Porém os próprios pesquisadores da referência (4) admitem o elevado valor de B obtido para acetona como devido a existência de traços de água nas amostras. Com isso podemos ver que a sensibilidade do sistema se mostrou superior ao esperado, tendo fornecido valores de B para líquidos condutores em perfeito acordo com os resultados apresentados na literatura recente. Já a comparação entre nossos resultados, ou mesmo de qualquer dos outros citados acima, para água, acetona e clorofórmio, com aqueles obtidos da International Critical Tables usando campos estáticos fornece uma boa indicação da influência de tais campos no valor da constante de líquidos mais sensíveis a fenômenos de condução. Para clorofórmio o valor obtido pela referência (1) é 10% maior que o nosso, enquanto para acetona é 16%. A maior discrepância é observada em relação à água, onde o valor da International Critical Tables é 40% maior que o obtido por nós e pelos outros grupos usando campos pulsados. Neste ponto vale comentar os resultados apresentados na tabela 6.3 para o segundo grupo de líquidos. Os valores encontrados por nós apresentam uma concordância boa com aqueles obtidos com campos elétricos estáticos para dois líquidos; nitrometano e quinolina, onde a variação foi de 5%, sendo que para ácido acético a diferença se amplia para 10%. A diferença para as temperaturas nas quais a constante do isopropil benzeno foi medida impossibilita uma comparação entre nosso valor e o obtido pela referência (1). Até onde sabemos nosso resultado para este líquido é o primeiro obtido à temperatura ambiente. O baixo valor do momento de dipolo elétrico do isopropil benzeno, apresentado na tabela 6.1, sugere uma constante de Kerr também baixa para esse líquido, o que é confirmado pelo valor medido por nós. É interessante observar que, embora um alto valor do momento de dipolo elétrico seja uma condição necessária para um valor elevado de B, outros fatores podem influir para confirmar ou não essa expectativa. No caso da água, que possui um momento de dipolo superior ao do ácido acético e do clorofórmio, a sua constante de Kerr é inferior ao primeiro e se iguala ao

segundo, cujo valor para o momento de dipolo é quase metade daquele apresentado pela água. Segundo Kinase e outros<sup>6</sup>, isto se deve a pequena anisotropia de polarizabilidade elétrica apresentada pela água, algo pouco comum em moléculas polares.

Para um comentário a respeito dos resultados obtidos com misturas binárias iremos empregar a tabela 6.4 como fonte de referência para os valores relativos à diferença de índice de refração ( $\Delta n$ ), constante dielétrica ( $\Delta \epsilon$ ) e razão entre os volumes molares dos componentes da mistura:

solutos	$\Delta \epsilon$	$\Delta n$	$\frac{V_{\text{molar acetona}}}{V_{\text{molar soluto}}}$
Água	57.8	0.029	4.08
Ácido Acético	14.55	0.0126	1.28
Nitrometano	15.6	0.023	1.26
Quinolina	11.7	0.26	0.62
Isopropil Benzeno	18.32	0.132	0.52

TABELA 6.4: Diferença entre os valores de constante dielétrica ( $\Delta \epsilon$ ) e índice de refração ( $\Delta n$ ) do solvente (acetona) e soluto. A terceira coluna fornece a razão entre o volume molar da acetona e do solvente.

A melhor aproximação da aditividade foi obtida para os sistemas acetona-nitrometano e acetona-quinolina. O valor elevado de  $\Delta n$  para a quinolina não parece ter afetado sua aditividade, sendo que o ligeiro desvio negativo observado neste sistema pode ser atribuído sobretudo ao maior volume molar da quinolina, sendo que para o nitrometano o desvio positivo pode da mesma forma ser atribuído a seu menor volume molar. Já para o ácido acético, o fato de os valores de  $\Delta \epsilon$ ,  $\Delta n$  e da razão dos volumes molares estarem no mesmo intervalo que aqueles do nitrometano e quinolina leva a esperar um comportamento semelhante com um desvio positivo da aditividade devido ao maior volume molar da acetona. No entanto o que temos é um resultado que indica um desvio

negativo para os valores iniciais, até 0.4 frações molares de ácido acético, a partir de onde se inicia um aumento do valor de B da mistura, até 0.6, tornando a decrescer a partir daí. Não pudemos identificar quais os possíveis fenômenos de interação entre a acetona e o ácido acético que poderiam ter levado a este resultado, sendo este sistema um candidato a novas medidas e a um estudo mais detalhado. Os fortes desvios observados em acetona-isopropil benzeno e acetona-água estão em acordo com os valores de  $\Delta\epsilon$  e  $\Delta n$  para esses sistemas, sendo a magnitude e sinal do desvio condizentes com as razões dos volumes molares envolvidos. Sobretudo no caso de acetona-isopropil benzeno, a significativa diferença dos volumes molares e das constantes de Kerr entre esses líquidos devem ter contribuído para o decréscimo rápido e monotônico da constante de Kerr da mistura. O sistema acetona-água foi o único dentre aqueles apresentados aqui que já foi alvo de medidas anteriores, realizadas por Piazza e outros<sup>7</sup>, com um resultado concordando qualitativa e quantitativamente com o nosso. Para estes pesquisadores, o forte desvio positivo observado pode ser atribuído ao grande valor de  $\Delta\epsilon$  e a significativa razão entre seus volumes molares. Acreditamos, entretanto, que o fato do sistema apresentar, para frações molares de água entre 0.1 e 0.6, valores para a constante de Kerr maiores que as de seus líquidos integrantes deva indicar alguma espécie de interação entre seus componentes. Pelo que pudemos apurar na literatura, o grupo cetona tende a ser facilmente hidratado em soluções aquosas. Segundo Bull e MacDougall<sup>8</sup>, para acetona aquosa uma estrutura dihidroxi  $(CH_3)_2C(OH)_2$  é favorecida. Tal estrutura pode ter contribuído com um aumento no momento de dipolo e/ou anisotropia do sistema, elevando a constante de Kerr da mistura. Para concluir gostaríamos de salientar que as medidas em misturas binárias incluídas neste trabalho representam apenas o ponto de partida para um estudo mais aprofundado que temos a intenção de realizar, em uma maior variedade de sistemas. Seu caráter aqui é o de ilustrar as potenciais aplicações do sistema de medidas desenvolvido.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - International Critical Tables N° VII 1930  
(New York: McGraw-Hill) pg 110-12
- 2 - Kikuchi K. Honda G. and Watanabe H.J. *Phys. E: Sci. Instrum.* 21, 568 (1988)
- 3 - Beevers M. S. and Khanarian G., *Aust. J. Chem.* 32, 263 (1979)
- 4 - Khanna R. K. Dempsey E. and Jones J. P. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 11, 1210 (1978)
- 5 - Aroney J. M. Battaglia M. R. Ferfaglia R. Millar D. and Pierens R. K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 72, 724 (1975)
- 6 - Kinase W. Kato H. Otsuka Y, Miyanaga M., *Journal of the Physical Society of Japan* 55, 4113 (1986)
- 7 - Piazza R. Degiorgio V. and Bellini T , *J. Opt. Soc. Am. B* 3, 1642 (1986)
- 8 - Bell R. P. and McDougall A. O., *Trans. Faraday Soc.* 56, 1281 (1960)

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para a série de líquidos puros medidos neste trabalho, em particular para água, acetona e clorofórmio, quando comparados com os resultados dos trabalhos mais recentes demonstram o bom desempenho do sistema desenvolvido, mesmo em materiais onde os fenômenos de condutividade são considerados como criticamente influentes. Por outro lado, a concordância dentro do erro experimental para quinolina e nitrometano, os desvios mais acentuados para ácido acético e clorofórmio, além da forte discrepância para acetona e principalmente água observadas entre o nosso trabalho, onde campos elétricos pulsados de curta duração foram empregados, e os valores para esses mesmos líquidos obtidos com o uso de campos elétricos estáticos servem mais uma vez para reforçar a influência desses campos sobre tipos distintos de materiais, e conseqüentemente sobre a medida de suas constantes de Kerr. Os resultados com misturas binárias, embora não contradigam as expectativas enunciadas pela teoria, não permitem que conclusões mais gerais sobre o comportamento desses sistemas sejam tiradas. Um estudo mais aprofundado pode ser feito nestes e em novos sistemas de misturas, buscando uma comparação quantitativa com a teoria que permita confirmar ou refutar suas conclusões.

Com o desenvolvimento deste sistema para a medida de efeito Kerr eletro-óptico, o laboratório passa a contar com um poderoso instrumento para a análise de uma variada gama de materiais e suas propriedades. Alguns pontos podem, entretanto, ser levantados visando melhorar o desempenho geral do sistema. O primeiro diz respeito ao sistema de detecção. O sinal luminoso detectado pela fotomultiplicadora é diretamente disposto no osciloscópio para ser medido, sem que um prévio tratamento seja feito, já que os recursos digitais deste permitem que, numa média sobre várias

aquisições, a maior parte do ruído de fundo seja eliminada. Porém, no caso de líquidos apolares, onde a constante de Kerr tende a ser várias vezes menor que aquela do isopropil benzeno, a detecção já não seria possível devido a baixa relação sinal/ruído que impossibilitaria a definição clara de um ponto de nulo. Acreditamos que um tratamento prévio do sinal seguido por uma pré-amplificação poderia resultar em uma melhor relação sinal/ruído, ampliando significativamente a gama de líquidos mensuráveis com este sistema. Esse tratamento de sinal poderia ser implementado com o uso de um sistema do tipo Boxcar Averager, o qual se encontra atualmente disponível em nosso laboratório. O segundo ponto importante diz respeito ao controle da temperatura da célula. Embora esta apresente uma jaqueta externa para circulação de fluido termostático, o sistema não dispõe de um controlador de temperatura, o que nos impõe trabalhar à temperatura ambiente, sem possibilidade de um controle mais efetivo sobre a mesma. Além disso, grande parte dos trabalhos na área de efeito Kerr eletro-óptico atualmente têm se dedicado a medidas da dependência da constante de Kerr com a temperatura, seja em sistemas binários próximos de seu ponto de saturação, onde comportamentos anômalos para  $B$  têm sido encontrados, seja em cristais líquidos em torno da sua temperatura de transição de fase nemática-isotrópica, onde constantes muito superiores a do nitrobenzeno têm sido observadas. Dessa forma, seria conveniente a aquisição ou montagem de um sistema que possibilite o controle da temperatura da célula com precisão de décimos de grau, tanto para um maior controle dos experimentos como para expandir as possibilidades de pesquisa.

DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE NULO USANDO MATRIZES DE JONES.

Com referência a um sistema de coordenadas cartesiano, uma onda plana associada a um feixe monocromático e polarizado de luz que se propaga na direção do eixo z positivo, pode ser escrita como:

$$\vec{E}(z,t) = E_x \exp i(\omega t - k_x x + \delta_x) \hat{e}_x + E_y \exp i(\omega t - k_y y + \delta_y) \hat{e}_y \quad (A.1)$$

onde  $\hat{e}_x$  e  $\hat{e}_y$  são vetores unitários ortogonais, no plano perpendicular à direção de propagação z,  $E_x$  e  $E_y$  são as amplitudes das componentes do campo e  $\delta_x$  e  $\delta_y$  são as fases das respectivas componentes

O vetor de Jones<sup>1,2</sup> em coordenadas cartesianas representando a onda plana acima pode ser escrito omitindo-se a parte temporal, já que ambas as componentes do campo oscilam com a mesma frequência. Da mesma forma, a parte espacial pode ser eliminada considerando o campo sobre um plano transversal fixo no ponto  $z = 0$ . Assim temos:

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} E_x \exp i\delta_x \\ E_y \exp i\delta_y \end{bmatrix} \quad (A.2)$$

Desta forma, o vetor de Jones preserva a informação sobre a amplitude e a relação de fase das componentes da onda luminosa. A intensidade é dada por:

$$I = \vec{E}^+ \vec{E} \quad (\text{A.3})$$

onde  $\vec{E}^+$  é o hermitiano adjunto de  $\vec{E}$ , que no caso de uma matriz é definido como o complexo conjugado da transposta da matriz. Pode-se impor que os vetores de Jones sejam normalizados, satisfazendo:

$$\vec{E}^+ \vec{E} = 1 \quad (\text{A.4})$$

e a onda plana, escrita em termos dos vetores de Jones cartesianos normalizados, será dada por:

$$\hat{s} = \begin{bmatrix} \cos(\psi) \exp i\delta/2 \\ \text{sen}(\psi) \exp -i\delta/2 \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

onde  $\delta = \delta_x - \delta_y$   
 $\psi = \tan^{-1}(E_y / E_x)$

Componentes de um sistema óptico são vistos como operadores lineares no espaço vetorial de Jones, isto é, são descritos por matrizes complexas  $2 \times 2$ . Componentes que conservam a intensidade da luz são descritos por matrizes unitárias<sup>3</sup>. Um retardador, caracterizado por produzir um retardo óptico de  $\delta$ , é descrito pela matriz unitária

$$\tilde{J}(\delta, \theta) = \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{bmatrix} \cos^2\theta \exp i\beta + \text{sen}^2\theta \exp -i\beta & (\exp i\beta - \exp -i\beta)\text{sen}\theta \cos\theta \\ (\exp i\beta - \exp -i\beta)\text{sen}\theta \cos\theta & \text{sen}^2\theta \exp i\beta + \cos^2\theta \exp -i\beta \end{bmatrix}$$

onde  $\beta = \delta/2$  e  $\theta$  é o ângulo entre o eixo rápido do retardador e o eixo x. Da mesma forma, para um polarizador temos:

$$\tilde{P}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos^2\theta & \text{sen}\theta \cos\theta \\ \text{sen}\theta \cos\theta & \text{sen}^2\theta \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

e para um operador de rotação, temos:

$$\tilde{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta \\ -\text{sen}\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (\text{A.8})$$

Quando a luz atravessa vários componentes ópticos consecutivos, a matriz de Jones do sistema corresponde ao produto das matrizes de Jones dos componentes individuais, sendo este produto tomado na ordem em que os componentes aparecem no caminho do feixe luminoso incidente

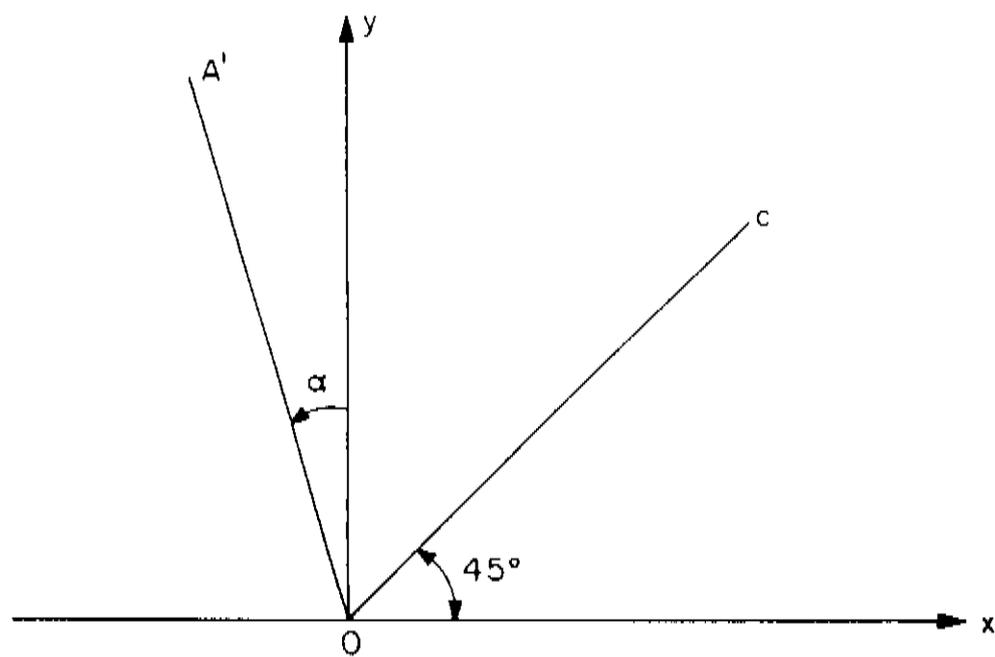


FIGURA A.1: Esquema de orientação dos componentes do sistema óptico, adotado para simplificar os cálculos que seguem.

Consideremos agora o sistema óptico para a medida de efeito Kerr eletro-óptico. O esquema de orientação dos

componentes é mostrado na figura A.1, com o eixo z positivo penetrando no plano da página. Rotações positivas sobre o eixo z são definidas como levando de x positivo para y positivo. Para simplificar os cálculos vamos supor a luz incidente sendo polarizada na direção Ox. A célula de Kerr pode ser representada por um retardador que produz uma diferença de fase  $\delta$  na luz polarizada incidente e cujo eixo óptico, orientado segundo OC, é paralelo à direção do campo elétrico aplicado pelo gerador de pulsos e forma  $45^\circ$  com o feixe incidente. A placa de quarto de onda está orientada com seu eixo rápido na direção Ox, enquanto o analisador tem seu eixo de polarização na direção Oy, cruzado em relação ao polarizador de entrada. Para se atingir a condição de nulo este analisador será rodado de um ângulo  $\alpha$ , a partir de sua posição original, até OA' de tal modo a anular o sinal birrefringente. O vetor de Jones resultante pode ser então escrito como:

$$\hat{\xi}' = \tilde{P}(\pi/2 + \alpha) \tilde{J}'(\pi/2, 0) \tilde{J}(\delta, \pi/4) \hat{\xi} \quad (\text{A.9})$$

onde

$$\hat{\xi} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.10})$$

representa a luz incidente polarizada sobre Ox.

$$\tilde{J}(\delta, \pi/4) = \begin{bmatrix} \cos\beta & i \sin\beta \\ i \sin\beta & \cos\beta \end{bmatrix} \quad (\text{A.11})$$

representa a célula de Kerr (com  $\beta = \delta/2$ ).

$$\tilde{J}'(\pi/2, 0) = \begin{bmatrix} \exp i\pi/4 & 0 \\ 0 & \exp -i\pi/4 \end{bmatrix} \quad (\text{A.12})$$

representa a placa de quarto de onda

$$\tilde{P}(\pi/2 + \theta) =$$

$$\begin{bmatrix} \cos^2(\pi/2 + \alpha) & \text{sen}(\pi/2 + \alpha) \cos(\pi/2 + \alpha) \\ \text{sen}(\pi/2 + \alpha) \cos(\pi/2 + \alpha) & \text{sen}^2(\pi/2 + \alpha) \end{bmatrix} \quad (\text{A.13})$$

representa o analisador, rodado de um ângulo  $\alpha$  de sua posição sobre  $Oy$ . A ação da célula de Kerr sobre a luz polarizada fornece:

$$\tilde{J}(\delta, \pi/4) \mathfrak{E} = \begin{bmatrix} \cos\beta \\ i \text{sen}\beta \end{bmatrix} \quad (\text{A.14})$$

que representa uma vibração elíptica de amplitude unitária, com elipsidade igual a  $\beta$

A ação da placa de quarto de onda produz:

$$\tilde{J}'(\pi/2, 0) \tilde{J}(\delta, \pi/4) \mathfrak{E} = \exp i\pi/4 \begin{bmatrix} \cos\beta \\ \text{sen}\beta \end{bmatrix} \quad (\text{A.15})$$

ou seja, a luz volta a ser linearmente polarizada, porém com seu vetor de polarização rodado de um ângulo  $\beta = \delta/2$  em relação a  $Ox$

Finalmente, na saída do analisador, temos:

$$\hat{\mathfrak{E}}' = \tilde{P}(\pi/2 + \theta) \tilde{J}'(\pi/2, 0) \tilde{J}(\delta, \pi/4) \mathfrak{E} \quad (\text{A.16})$$

$$\hat{\mathfrak{E}}' = \exp i\pi/4 \begin{bmatrix} -\text{sen}\alpha [\text{sen}(\beta - \alpha)] \\ \cos\alpha [\text{sen}(\beta - \alpha)] \end{bmatrix} \quad (\text{A.17})$$

A intensidade resultante será dada por  $I = \hat{\delta}' + \hat{\delta}'$

Assim: 
$$I_{\beta, \alpha} = \text{sen}^2(\beta - \alpha) \quad (\text{A.18})$$

Na ausência de pulsos elétricos a birrefringência desaparece e a intensidade observada será dada por

$$I_{\alpha} = \text{sen}^2(-\alpha) = \text{sen}^2(\alpha) \quad (\text{A.19})$$

A amplitude do sinal birrefringente, para um dado valor de  $\alpha$ , será:

$$\Delta I = I_{\beta, \alpha} - I_{\alpha} \quad (\text{A.20})$$

O método de nulo consiste em fazer  $\Delta I = 0$ . A relação entre o ângulo rodado no analisador,  $\alpha$ , e a diferença de fase  $\delta$  pode ser encontrada fazendo:

$$\Delta I = I_{\beta, \alpha} - I_{\alpha} = \text{sen}^2(\alpha - \beta) - \text{sen}^2\alpha = 0 \quad (\text{A.21})$$

Desenvolvendo esta expressão, encontramos:

$$\tan \beta = \tan 2\alpha \quad (\text{A.22})$$

sendo esses ângulos pequenos, podemos nos confinar ao 1<sup>o</sup> quadrante, e temos (usando  $\beta = \delta/2$ ):

$$\alpha = \delta/4 \quad (\text{A.23})$$

No caso de a célula de Kerr apresentar, além de  $\delta$ , um retardo residual constante  $\delta_0$  devido a birrefringência de suas

janelas ópticas, de tal modo que  $\beta = \delta/2 + \delta_0/2$ , e se  $\delta_0 \ll \alpha$ , então a relação entre  $\alpha$  e  $\delta$  fica:

$$\delta \cong \delta/4 + \delta_0/4 \quad (\text{A.24})$$

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Jones R. C. , *J. Opt. Soc. Am.* 38, 671 (1948)
- 2 - Azzam R. M. A. and Bashara N. M., *Ellipsometry and Polarized light* North-Holland Publishing Company: Amsterdam (1977)
- 3 - Jerrard H. G., *Optics and Laser Technology* 58, 309 (1982)

FONTE INVERSORA DC-AC DE 100 HZ

Um circuito inversor é aquele que converte uma tensão contínua em tensão alternada com uma dada frequência. A vantagem desse circuito é fornecer uma tensão alternada com amplitude constante, livre das oscilações da rede elétrica. Foi justamente para garantir a estabilidade dos pulsos de tensão produzidos pelo gerador de pulsos, descrito no capítulo 4, que montamos este inversor. Basicamente ele conta com uma fonte de alimentação contínua e estabilizada de baixa tensão (12V), um circuito inversor composto por dois SCR's e um circuito de disparo, que aciona alternadamente cada um dos SCR's.

A fonte de alimentação do inversor é mostrada na figura B.1. Ela é composta de uma ponte retificadora de onda completa e um circuito regulador de tensão usando um zener de 12V como referência, um transistor TIP 31C como "driver" e dois 2N3055 para fornecer a potência necessária. Na saída a fonte fornece 12V contínuos com um máximo de 7A.

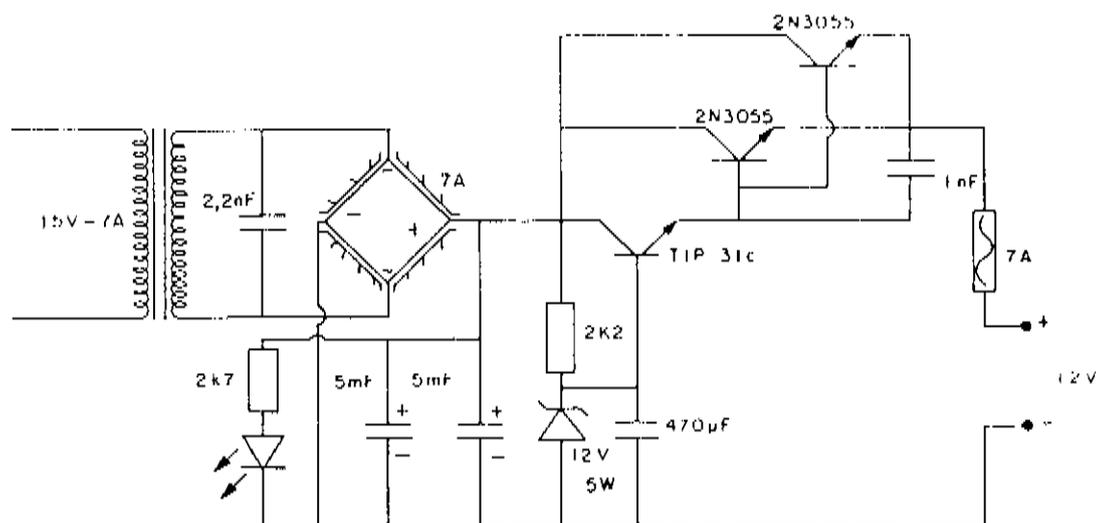


FIGURA B.1: Fonte de tensão contínua de 12V / 7A, usada para alimentar o inversor.

O circuito inversor é mostrado na figura B.2. Ele é composto por dois SCR's TIC 126C, que são alternadamente disparados por um circuito oscilador. Ambos o inversor e seu circuito de disparo são alimentados pela fonte de 12V descrita acima. O funcionamento do inversor se dá, resumidamente, da seguinte maneira. Quando o sistema é ligado, um dos SCR's passa a conduzir devido a um sinal em seu gate, enquanto o capacitor C vai se carregando. Quando este termina de se carregar corta a condução do SCR ativo e habilita o disparo do SCR inativo, descarregando no momento em que este começa a conduzir e recarregando em seguida até cortar sua condução, habilitando o disparo do primeiro SCR, etc. Esta oscilação faz com que uma tensão alternada surja sobre o primário do transformador, com um máximo em torno do valor de alimentação do circuito, 12V, e valor RMS de aproximadamente 9V, com uma frequência de oscilação definida pelo circuito de disparo. Com um transformador 9V / 110 V obtemos no secundário um valor RMS de aproximadamente 110V. Usamos um variac 0-110V / 2A ligado ao secundário para obter uma tensão variavel de 0 a 110V para alimentar o gerador de pulsos. Os resistores de 1K e os diodos servem de proteção devido aos transientes que ocorrem ao desligar os SCR's.

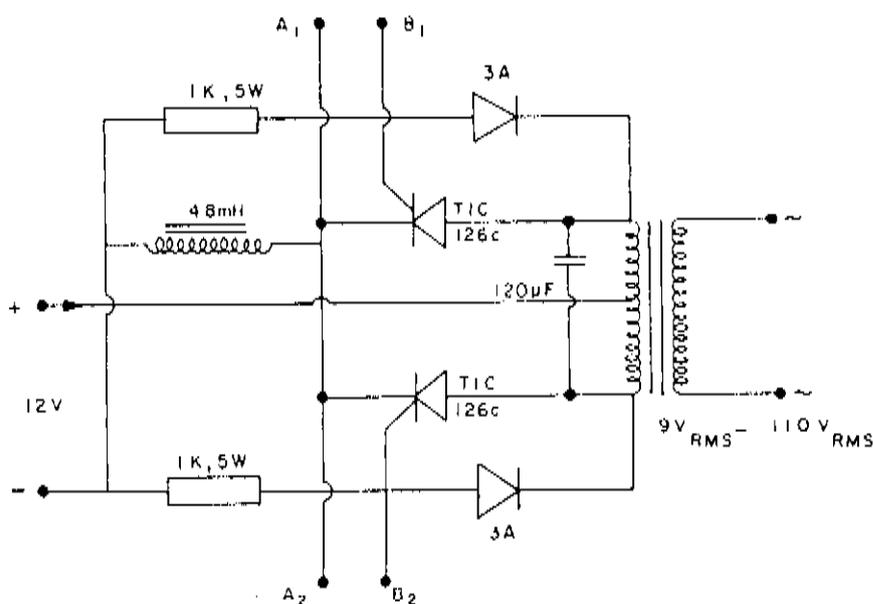


FIGURA B.2: Circuito principal do inversor.

O circuito para disparo dos SCR's consiste em um oscilador integrado, C.I. 555, montado para operar no modo astavel, gerando pulsos quadrados de 3V com uma frequênciade 100 Hz. Outros valores tais como 60 Hz são possíveis, mas preferimos manter os ciclos de oscilação em 100 Hz pois as frequências de disparo do gerador de pulsos são sincronizadas com esses ciclos e suas subdivisões, por 2, 10, 100 e 1000 Assim, com 100 Hz, valores redondos para as frequências de disparo podem ser obtidas. O pulso quadrado gerado pelo C I passa por um integrador, composto de um capacitor de 1 $\mu$ F e um resistor de 270 ohms, e vai para os gates dos SCR's através de um transformador de pulsos, com fases de saída invertidas.

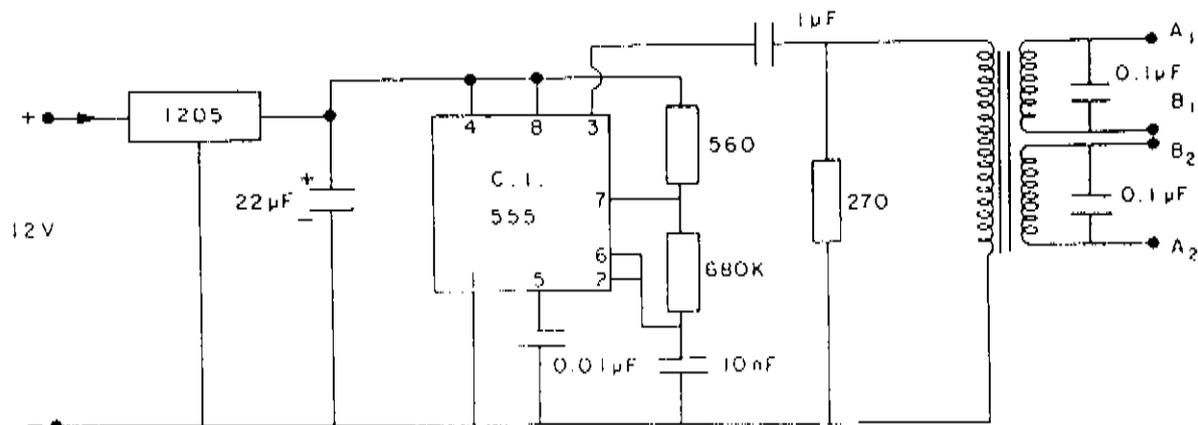


FIGURA B.3: Circuito de disparo dos SCR's.