

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

**THIERS MASSAMI UEHARA**

**Estudo de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett  
de amins anfílicas utilizando a espectroscopia  
SFG**

**São Carlos  
2010**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**Thiers Massami Uehara**

**Estudo de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett  
de aminas anfílicas utilizando a espectroscopia  
SFG**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Desenvolvimento,  
Caracterização e Aplicação de Materiais  
Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

**São Carlos**

**2010**



*Dedico esta dissertação aos meus pais,  
pelo apoio permanente e pelo exemplo  
de vida.*



## **Agradecimentos**

Primeiramente a Deus, por apresentar os melhores caminhos em minha vida, de tal forma que é possível descobrir o fascinante mundo que vivemos, mesmo com um mundo com tantas adversidades.

Aos meus familiares, avós, tios e primos, incentivando nos meus estudos, desde o tempo que eu me dedicava a graduação.

Aos meus amigos que convivi na República em São Carlos, Ricardo, Alexandre, Bruno, Isaías e Rafael sempre presentes nos momentos difíceis e de descontração.

Aos amigos da Pós-Graduação do Instituto de Física de São Carlos, Waldir, Luis Fernando, Higor, Thaty, Gustavo, Edson que sempre estavam presentes nos momentos de descontração.

Aos alunos e ex-alunos do Grupo de Polímeros, Heurison, Hilton e Klebão, em que foram muito importantes nos momentos de aprendizados durante o meu período de iniciação científica, a Moema na qual foi possível trabalhar e colaborar em alguns momentos no laboratório

Ao Shikão, mais que um amigo, sempre presente nos momentos de dificuldade para poder ajudar nos experimentos e discutir assuntos acadêmicos e um grande companheiro na vida pessoal.

Aos amigos do grupo de Polímeros, Júnior, Rafa, Vanessa, Marcos, Ângelo, Carlão, Néia, Luciano, Felipe, Marcelo, Marcela, pelos momentos de companheirismo e de descontração.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Miranda, pelos vários momentos que me ajudou desde o período da minha graduação, iniciação científica e mestrado, sempre presente nos momentos de dificuldades e descontração.

Aos técnicos do grupo de Polímeros, Ademir, Bertho e Níbio pelas diversas vezes que colaboraram nos trabalhos que foram desenvolvidos, a Dra. Débora Balogh por esclarecer as eventuais dúvidas presentes, as secretárias Rosângela e Simone, e a Dona Maria.

Aos professores do Instituto de Física, em especial ao Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior que colaborou com os raros momentos em que o Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda não pôde estar presente e ao Prof. Dr. Valtencir Zucolotto por me ajudar nos momentos de dificuldade e pela sua auto estima.





***A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na vitória propriamente dita”.***

**Mahatma Gandhi**



## RESUMO

Uehara, T. M. **Estudo de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de aminas anfifílicas utilizando a espectroscopia SFG**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais (Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010

O estudo da interação de moléculas orgânicas com a água é de grande importância para diversas áreas das ciências, como por exemplo, na compreensão de sistemas biológicos. Uma elevada diversidade de estudos nesta área já foram realizados, no entanto, alguns aspectos do estudo de filmes finos de aminas anfifílicas não foram satisfatoriamente esclarecidos. Este trabalho aborda filmes de Langmuir de octadecilamina em função do pH e da força iônica de subfases aquosas, investigando a estrutura da monocamada orgânica e sua interação com a água, em diversos graus de ionização. Foi utilizada a Espectroscopia Vibracional por Geração de Soma de Frequências (“*Sum Frequency Generation*” - SFG), uma técnica que utiliza o princípio da óptica não-linear para estudar superfícies e interfaces, com o objetivo de investigar a conformação molecular dos filmes de Langmuir de aminas anfifílicas de cadeias longas, seu grau de ionização e a estrutura da água interagindo com a monocamada orgânica. Pôde-se acompanhar a ionização da monocamada em função do pH da subfase pela intensidade do modo de estiramento do grupo  $\text{NH}_3^+$ , e verificou-se que ela depende do pH local da interface, que por sua vez é alterado pela ionização da monocamada e é sensível à força iônica da subfase. A água interage com a monocamada via ligações de H com os grupos  $\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$  e forma uma camada com alto grau de orientação perpendicular à superfície, mas relativamente desordenada do ponto de vista da rede de ligações de H (como na água líquida). A conformação da cadeias alquila depende da ionização do filme de Langmuir, sendo bastante compacta e ordenada a altos pHs (filme neutro) e mais expandida e desordenada a baixos pHs. Além disso, foram fabricados filmes de Langmuir-Blodgett (LB) de octadecilamina para comparar a estrutura dos filmes na superfície da água e em substratos sólidos.

Palavras chave: Filmes de Langmuir. Filmes de Langmuir-Blodgett. Aminas de cadeias longas. Espectroscopia SFG. Espectroscopia vibracional. Estrutura da



## ABSTRACT

Uehara, T. M. **The interaction of water with Langmuir films of amphiphilic amines as a function of pH probed by  $\pi$ -A isotherms and SFG spectroscopy.** 2010. Dissertation (Master) – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais (Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010)

The study of the interaction of organic molecules with water is of great importance for many areas of science, such as the understanding of biological systems. A large diversity of studies in this area have been performed, however some aspects of the study of thin films of amphiphilic amines have not been satisfactorily clarified. This dissertation focuses on Langmuir films of Octadecylamine as a function of pH and ionic strength of the aqueous subphase, investigating the structure of the organic monolayer and its interaction with water at various degrees of ionization. Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy (SFG spectroscopy), a non-linear optical technique to study surfaces and interfaces, was used in order to investigate the molecular conformation of the Langmuir films, its degree of ionization and the structure of water interacting with the organic monolayer. The monolayer ionization could be monitored by the intensity of the  $\text{NH}_3^+$  group stretch mode, and it was found that it depends on the local pH at the interface, which in turn is changed by the monolayer ionization and is sensitive to the subphase ionic strength. Water interacts with the monolayer by H bonds with  $\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$  groups, forming a layer with a high degree of orientational order along the surface normal, but relatively disordered regarding the H-bonding network (like in the bulk liquid). The conformation of the alkyl chains depends on the monolayer ionization, being compact and *all-trans* at high pHs, but more expanded and disordered at low pHs. In addition, Langmuir-Blodgett (LB) films of Octadecylamine were fabricated to compare their structure on the solid substrate to those on the water surface.

Keywords: Langmuir films. Langmuir-Blodgett Monolayers. Long chain amines. SFG spectroscopy. Vibrational spectroscopy. Water structure.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 : Modelo do Mosaico Fluido da membrana celular .....	21
FIGURA 2 : Representação dos três tipos de amina.....	22
FIGURA 3 : Estrutura molecular da morfina .....	23
FIGURA 4 : Estrutura molecular da lidocaína.....	24
FIGURA 5 : Estrutura molecular da cafeína .....	25
FIGURA 6 : Estrutura molecular da tiamina .....	26
FIGURA 7 : Estrutura molecular do aminoácido.....	26
FIGURA 8 : Função da energia potencial para um meio não centro simétrico - ..... simétrico .....	35
FIGURA 9 : Representação esquemática da Geração de Soma de Frequências .....	43
FIGURA 10: Efeito da diferença de vetor de onda $\Delta k$ na eficiência da Geração de Soma de Frequências.....	47
FIGURA 11: Geometria da Geração de Soma de Frequência a partir da interface entre dois meios .....	48
FIGURA 12: Uma superfície plana simétrica em torno da direção normal à superfície.....	52
FIGURA 13: Possíveis formas espectrais de uma ressonância .....	56
FIGURA 14: Gráficos de $\chi_{NR}^{(2)} + \text{Re}[\chi_R^{(2)}]$ , de $\text{Im}[\chi_R^{(2)}]$ , e de $ \chi^{(2)} ^2 \chi_{NR}^{(2)} + \text{Re}[\chi_R^{(2)}] + \text{Im}[\chi_R^{(2)}]$ em função de $\omega_{IR}/\omega_0$ .....	57
FIGURA 15: Modos vibracionais do metil e do metileno .....	58
FIGURA 16: Esquema geral da Cuba de Langmuir .....	62
FIGURA 17: Isoterma ( $\pi$ -A) ideal do ácido esteárico	63
FIGURA 18: Isoterma ideal com as transições de fases .....	66
FIGURA 19: Ilustração das isotermas com a remoção de um grupo metileno .....	68
FIGURA 20: Isoterma com a presença de mesofases .....	69
FIGURA 21: Processo de formação do filme Langmuir-Blodgett (LB). .....	75
FIGURA 22: Esquema simplificado de um espectrômetro SFG típico .....	77
FIGURA 23: Laser pulsado de $\text{Nd}^{+3}$ :YAG, Unidade Geradora de Harmônicos e OPO/OPA .....	78



FIGURA 24: Cuba de Langmuir acoplada ao espectrômetro SFG .....	79
FIGURA 25: Cuba de Langmuir acoplada ao espectrômetro SFG .....	79
FIGURA 26: Estrutura química da Octadecilamina.....	81
FIGURA 27: Isotermas da ODA .....	85
FIGURA 28: Isotermas da ODA .....	85
FIGURA 29: Isotermas com subfase em pHs básicos.....	87
FIGURA 30: Isotermas com subfase em pHs ácidos.....	88
FIGURA 31: Comparação da área por molécula .....	88
FIGURA 32: Espectros do filme de Langmuir com pHs 2 e 12 .....	91
FIGURA 33: Espectros dos filmes de Langmuir com pHs entre 2 e 12 .....	92
FIGURA 34: Orientação da molécula de água interagindo com a amina tonada e neutra .....	96
FIGURA 35: Espectros dos filmes de Langmuir com pHs 3.9; 7 e 9.5 .....	97
FIGURA 36: Comparação do grau de $\text{NH}_3^+$ em função do pH.....	98
FIGURA 37: Orientação da molécula de água interagindo com a amina protonada e neutra .....	99
FIGURA 38: Espectros do filme de Langmuir com pHs 2 e 12.....	101
FIGURA 39: Espectros dos filmes de Langmuir com pHs entre 2 e 12 .....	102
FIGURA 40: Espectros dos filmes de Langmuir com pHs 7 e 12 .....	106
FIGURA 41: Espectros dos filmes de LB com pHs 2; 7 e 12.....	108
FIGURA 42: Espectros dos filmes de LB com pHs 2; 7 e 12.....	111

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
1.1.	Aspectos gerais da membrana celular .....	20
1.2.	Aminas .....	22
1.2.1.	Anestésicos gerais .....	23
1.2.2.	Anestésicos locais .....	23
1.2.3.	Estimulantes do sistema nervoso central .....	24
1.2.4.	Vitaminas hidrossolúveis .....	25
1.3.	Proteínas .....	26
2.	ÓPTICA NÃO-LINEAR E A GERAÇÃO DE SOMA DE FREQUÊN- CIAS .....	29
2.1.	Introdução a óptica não-linear .....	29
2.2.	Susceptibilidade não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ .....	31
2.1.	Tratamento Clássico.....	31
2.2.2.	Meio não centro-simétrico .....	34
2.2.3.	Tratamento Quântico.....	38
2.3.	Propriedades de simetria.....	41
2.4.	Geração de Soma de Frequências no volume.....	42
2.5.	Geração de Soma de Frequências em interfaces.....	47
2.6.	Implicações do SFG em interfaces .....	50
2.7.	Hiperpolarizabilidade de segunda ordem $\beta$ .....	53
2.8.	Interpretação do espectro de Soma de Frequências .....	55
3.	FILMES DE LANGMUIR .....	61
3.1.	Físico-Química dos filmes de Langmuir .....	64
3.2.	Fases das monocamadas .....	65
3.2.1.	Gás Líquido Expandido .....	67
3.2.2.	Líquido Expandido-Líquido Condensado.....	68
3.2.3.	Gás líquido condensado.....	69
3.3.	Monocamadas ionizadas.....	70
3.4.	Filmes de Langmuir-Blodgett.....	74
4.	PARTE EXPERIMENTAL .....	77
4.1.	Espectrômetro SFG.....	77

4.2.	Sistemas de aquisição de dados para a formação dos filmes de Langmuir .....	79
4.3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	81
4.3.1	Preparação dos filmes de Langmuir de Ácido Esteárico e de Octadecilamina.....	81
4.4.	Espectroscopia SFG de filmes de Langmuir de ODA .....	82
4.5.	Espectroscopia SFG de filmes de Langmuir-Blodgett de ODA.....	83
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	85
5.1.	Isoterma do filme de Langmuir da ODA em subfase neutra.....	85
5.2.	Isoterma do filme de Langmuir da ODA em função do pH da subfase .....	85
5.3.	Espectros SFG dos filmes de Langmuir e LB da ODA .....	85
5.3.1.	Atribuição dos picos dos espectros SFG dos filmes de Langmuir da ODA .....	90
5.3.2.	Espectro SFG dos filmes de Langmuir de ODA.....	92
5.3.3.	Efeito da blindagem eletrostática nos espectros SFG dos filmes de Langmuir da ODA .....	99
5.4.	Espectros SFG dos filmes de Langmuir-Blodgett de ODA.....	107
6.	CONCLUSÕES .....	113
	Referências .....	115

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo de interfaces vem apresentando nas últimas décadas um elevado interesse tanto pela indústria quanto pela comunidade científica. Isto é uma consequência do desenvolvimento de técnicas inéditas com resolução de ordem atômica e molecular.<sup>1</sup> O interesse nesses estudos vem da aplicação em sistemas de potencial tecnológico, como por exemplo: corrosão, litografia,<sup>2,3</sup> biossensores,<sup>4</sup> armazenamento de dados<sup>5</sup> etc. Desta forma, uma variedade de áreas em estudos fundamentais como a ciência e engenharia de materiais, biologia, química e física, tem utilizado determinadas técnicas com o objetivo de elucidar e comprovar determinados objetos de estudo a nível molecular.

Nos últimos anos, com o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia, ocorreu um elevado interesse no estudo de superfícies e interfaces, visto que os sistemas vêm apresentando uma redução em suas dimensões de tal forma que os fenômenos superficiais que eram antes desprezados, tornaram-se fundamentais para a compreensão das propriedades físicas e químicas do sistema e para o desenvolvimento da nanotecnologia.

Em particular, as superfícies e interfaces de filmes finos são fundamentais para o entendimento de suas propriedades. Os filmes finos são estruturas cuja espessura é extremamente inferior ao ser comparada com as suas dimensões laterais. Normalmente um filme fino apresenta uma espessura da ordem de  $nm$  até  $\mu m$ , enquanto sua largura e comprimento são da ordem de  $cm$ .

Entre as diversas técnicas conhecidas e desenvolvidas para fabricar filmes finos, neste trabalho foram utilizadas as técnicas de Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) para fabricar filmes finos de aminas anfífilas que posteriormente foram analisadas por Espectroscopia por Geração de Soma de Frequências (SFG). As informações mais detalhadas sobre a técnica de SFG serão abordadas no capítulo 2, enquanto que as técnicas para fabricar filmes de Langmuir e LB serão abordadas no capítulo 3, e a descrição sobre a parte experimental (espectrômetro SFG, sistema para formação e caracterização de filmes de Langmuir, materiais e métodos utilizados) está presente no capítulo 4. Os resultados obtidos (isotermas e

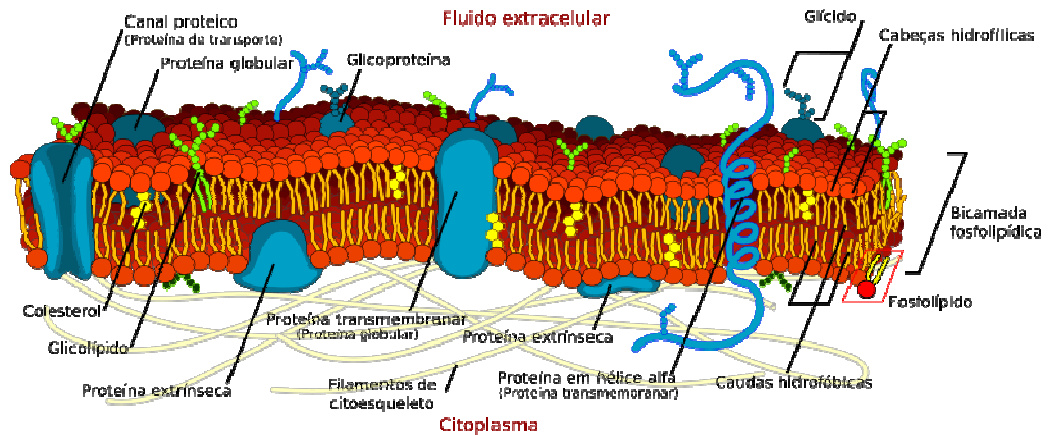
espectros SFG em função do pH e força iônica da subfase aquosa) e as conclusões serão descritos nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

A seguir, apresentaremos uma breve descrição da membrana celular e de moléculas orgânicas derivadas de aminas com interesse biológico (vitaminas, proteínas e anestésicos), que servem de motivação para o nosso estudo da interação da água com filmes de Langmuir de aminas anfifílicas.

## **1.1 Aspectos gerais da membrana celular**

Em 1972, Singer e Nicholson investigaram a estrutura de membranas biológicas através da utilização da microscopia eletrônica, com o estudo da composição química e de mobilidades físicas, e desta forma induziram ao desenvolvimento do Modelo do Mosaico Fluido (Figura 1). Atualmente, este modelo esquemático é utilizado para representar a estrutura e a composição da membrana celular.<sup>6</sup>

A presença de uma bicamada lipídica caracteriza as membranas biológicas agindo como uma barreira para o transporte de determinadas moléculas. As moléculas que formam a bicamada não se apresentam ligadas covalentemente entre si, desta forma há uma flexibilidade em sua estrutura, alteração na sua forma e nos seus movimentos.<sup>7</sup> São constituídas por lipídios (fosfolipídios, esfingolipídios e colesterol), proteínas especializadas e carboidratos como parte de glicoproteínas e glicolipídios. As proporções relativas a proteínas e lipídios variam com o tipo de membrana e de sua função.



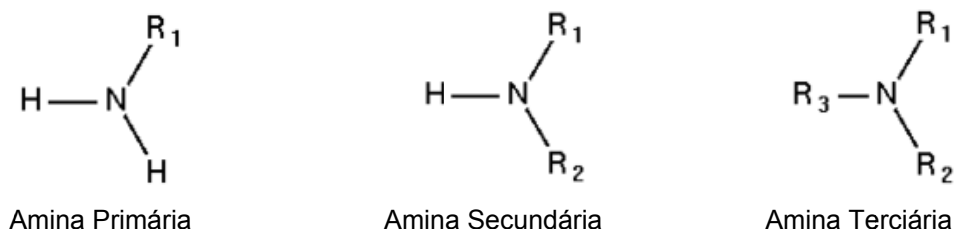
**Figura 1 - Modelo do Mosaico Fluido da membrana celular<sup>8</sup>**

Diversas funções biológicas são compreendidas pelos parâmetros essenciais da composição e propriedades físicas da matriz dos fosfolipídios das membranas biológicas. Devido à complexidade da membrana celular, os eventos são usualmente investigados através de modelos de membranas simplificadas, denominados sistemas biomiméticos como bicamada de fosfolipídio (vesículas de lipídio unilamelar<sup>9</sup> e multilamelar<sup>10</sup>), micelas constituídas de detergentes<sup>11</sup>, monocamadas de Langmuir de fosfolipídios<sup>12</sup> e outros sistemas com a presença de moléculas de interesse biológico. A monocamada lipídica (filme de Langmuir) representa um modelo eficiente, pois mimetiza aspectos de algumas funções da membrana nativa. Substâncias incorporadas no interior de uma monocamada podem proporcionar alterações em suas características, como a densidade de empacotamento, a organização de moléculas durante a formação do filme de Langmuir, as propriedades elétricas da monocamada, entre outras.<sup>12</sup> Outro tipo de abordagem que vale a pena ser mencionada é a vesícula multilamelar (MLV), sistema biomimético constituído por bicamadas lipídicas formando uma “grande esfera”, sendo possível investigar a influência destas bicamadas na organização estrutural de proteínas e peptídeos no interior e/ou em contato com estas, bem como o estudo da suposta localização de compostos como drogas ou proteínas e peptídeos que interagem com estas bicamadas.<sup>10</sup>

## 1.2 Aminas

Sistemas bioquímicos em geral têm sido alvo de grande interesse e estudo nas últimas décadas, principalmente com o avanço de técnicas de análise estrutural. Uma das principais classes de compostos orgânicos presentes nestes sistemas é o grupo das aminas. As aminas apresentam-se sob diversas formas na natureza: aminoácidos, proteínas, alcalóides e vitaminas são exemplos de sua ocorrência. Muitos derivados complexos têm um pronunciado efeito fisiológico, como a penicilina, LSD ou a novocaína; outros são usados na fabricação de produtos de emprego medicinal e anestésicos locais. Odor pronunciado e desagradável é característica de aminas mais simples – cheiro este que é liberado durante a decomposição de corpos, por exemplo.<sup>13</sup>

As aminas são derivadas do amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), formadas pela troca de um, dois ou três dos átomos de hidrogênio por grupos alquila. De acordo com o número de substituintes, elas são divididas em primárias, secundárias ou terciárias. A Figura 2 representa as 3 formas dos substituintes das aminas. As aminas primárias e secundárias não formam ligações de hidrogênio intermoleculares tão fortes como os álcoois, e por isso os pontos de ebulição ocupam uma posição intermediária entre a dos álcoois e o dos hidrocarbonetos de peso molecular semelhante. As aminas terciárias, por sua vez, apresentam pontos de ebulição ligeiramente superiores àqueles dos hidrocarbonetos correspondentes.<sup>13</sup>



**Figura 2 - Representação dos três tipos de amina, conforme números de substituintes**

As aminas estão presentes em diversas aplicabilidades, como por exemplo: anestésicos gerais, anestésicos locais, estimulantes para o sistema nervoso central e vitaminas hidrossolúveis.<sup>14</sup>

### 1.2.1 Anestésicos gerais

Anestésicos gerais são fármacos que produzem analgesia, perda de consciência, relaxamento muscular e redução da atividade, deprimindo, de forma não seletiva e reversível, o sistema nervoso central. A morfina é um dos aproximadamente 25 alcalóides isolados das cápsulas da semente imatura da papoula, *Papaver somniferum*. Foi inicialmente isolada do ópio, em 1803. A morfina existe no ópio em concentrações entre 5 e 10%. A Figura 3 ilustra a estrutura molecular da morfina, contendo um grupo amina terciária.

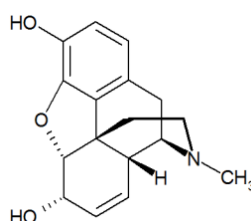


Figura 3 - Estrutura molecular da morfina

Não apenas a morfina e seus derivados, mas também uma mistura de alcalóides totais de ópio (comercializadas em vários países sob o nome de *Pantopon*) e o exilir paregórico (tintura de ópio) são empregados como analgésico. São praticamente obsoletos o láudano (tintura de ópio) e o pó de Dover (pó de ipecacuanha e ópio).

### 1.2.2 Anestésicos locais

Anestésicos locais são agentes que bloqueiam reversivelmente a geração e a condução de impulsos através da fibra nervosa. São utilizadas para abolir a sensação de dor em regiões restritas do corpo. Sua ação resulta de sua capacidade de deprimir os impulsos oriundos de nervos aferentes da pele, superfícies de mucosas e músculos ao sistema nervoso central. Estes agentes são amplamente empregados, especialmente em cirurgias, odontologia e oftalmologia, com o intuito



de provocar o bloqueio parcial ou completo, mas necessariamente reversível, da transmissão de impulsos em nervos periféricos ou terminações nervosas. A lidocaína é um exemplo de fármaco utilizado como anestésico local e antiarrítmico, ressaltando que é um fármaco de último recurso em estado de epilepsia. Doses elevadas, todavia, podem provocar convulsões.<sup>14</sup> A figura 4 representa a estrutura molecular da lidocaína, contendo grupos amina secundária e terciária.

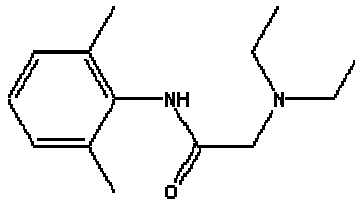


Figura 4 - Estrutura molecular da lidocaína

### 1.2.3 Estimulantes do sistema nervoso central

Os estimulantes do sistema nervoso central (SNC) são fármacos que exercem sua ação através da excitação não-seletiva do sistema nervoso central. Alguns fármacos deste grupo produzem ação intensa, enquanto outros causam efeito fraco. O estímulo do SNC compreende dois mecanismos gerais: bloqueio seletivo da inibição neuronal e excitação neuronal direta. No primeiro mecanismo descreveram-se dois processos:

- (a) bloqueio da inibição pós-sináptica;
- (b) bloqueio da inibição pré-sináptica.

Estricnina e picrotoxina são exemplos de fármacos utilizados no SNC, sendo estricnina bloqueando a inibição pós-sináptica e a picrotoxina bloqueando a inibição pré-sináptica. Estes dois fármacos embora usados clinicamente por muitos anos são atualmente obsoletos; seu emprego atual restringe-se quase exclusivamente a investigações experimentais. Outros estimulantes do SNC não devem sua ação ao bloqueio de processos inibitórios. Os efeitos estimulantes que causam resultam, portanto, do aumento da excitação sináptica.<sup>14</sup>

A cafeína é utilizada tanto como estimulante psíquica quanto muscular. Muitas vezes combina-se a cafeína a analgésicos, especialmente a ácido acetilsalicílico,

fenacetina, aminofenazona e acetanilida. Em altas doses provoca insônia, excitação agitação, taquicardia, diurese e outros efeitos colaterais. A cafeína também é empregada em combinação com benzoato de sódio e como cafeína citratada. A figura 5 representa a estrutura molecular da cafeína, contendo três aminas terciárias.

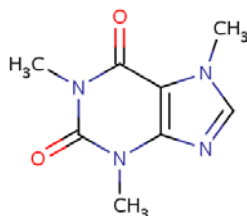


Figura 5 - Estrutura molecular da cafeína

## 1.2.4 Vitaminas hidrossolúveis

Vitaminas hidrossolúveis são aquelas que se dissolvem em água, mas não em lipídios; algumas delas, porém, são levemente solúveis em certos solventes orgânicos. Entre as vitaminas hidrossolúveis, temos o ácido ascórbico, ácido nicotínico, riboflavina, tiamina, piridoxina. A ingestão excessiva de vitaminas hidrossolúveis, embora seja economicamente dispendiosa, não acarreta danos graves ao organismo, já que sua toxicidade é baixa devido, provavelmente, à rápida excreção do excesso.<sup>14</sup>

A tiamina, também chamada de vitamina B<sub>1</sub> e, antigamente, aneurina, ocorre em quantidades moderadas na gema do ovo, ervilhas, farelo, arroz, feijão, nozes, levedura e alguns vegetais. Já que o isolamento da tiamina na sua forma pura cristalina é muito oneroso, são comercializados apenas concentrados destas fontes. A tiamina pura para preparações farmacêuticas é obtida por síntese.<sup>14</sup> A figura 6 representa a estrutura molecular da tiamina, onde pode-se notar uma amina primária (–NH<sub>2</sub>).

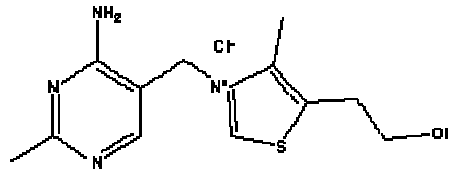


Figura 6 - Estrutura molecular da tiamina

### 1.3 Proteínas

As proteínas são polímeros resultantes da desidratação de aminoácidos, e cada resíduo de aminoácido liga-se a seu vizinho por um tipo específico de ligação covalente. (O termo resíduo reflete a perda dos elementos químicos da água, quando um aminoácido é unido a outro). As proteínas podem ser reduzidas a seus aminoácidos constituintes por uma variedade de métodos, e os primeiros estudos sobre as proteínas focalizaram, naturalmente, os aminoácidos delas derivados.

Os aminoácidos possuem um grupo carboxila e um grupo amino (figura 7) ligados ao mesmo átomo de carbono (carbono  $\alpha$ ), os quais variam em estrutura, tamanho e carga elétrica e influenciam a solubilidade do aminoácido em água.

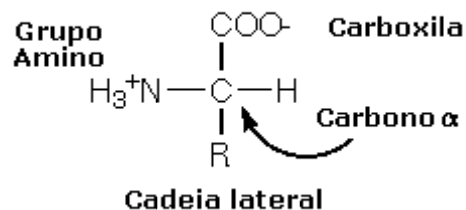


Figura 7 - Estrutura molecular do aminoácido

Duas moléculas de aminoácidos podem ser unidas covalentemente por meio de uma ligação amida substituída, chamada de ligação peptídica. Tal ligação é formada por remoção dos elementos da água (desidratação) de um grupo  $\alpha$ -carboxila de um aminoácido e de um grupo  $\alpha$ -amino de outro. A formação da ligação peptídica é um exemplo de reação de condensação, uma classe de reação muito

comum nas células vivas.<sup>6</sup> Portanto, grupos amina são abundantes em seres vivos, pois são constituintes básicos de todas as proteínas. Sua interação com a água é então um ingrediente fundamental para entender como as proteínas se enovelam, o que finalmente determina a função biológica de cada proteína.



## 2. ÓPTICA NÃO-LINEAR E A GERAÇÃO DE SOMA DE FREQUÊNCIAS

### 2.1 Introdução a Óptica Não-Linear

A óptica não-linear estuda fenômenos que ocorrem como uma consequência da modificação das propriedades ópticas de um material com a presença da luz. Tipicamente, somente um feixe de laser pode ser suficiente para modificar as propriedades ópticas de um material. De fato, o início do campo da óptica não-linear é muitas vezes associado à descoberta da geração do segundo harmônico por Franken *et al.* em 1961, após a demonstração do primeiro laser por Maiman em 1960. O fenômeno da óptica não-linear ocorre quando a resposta de um material depende de uma maneira não-linear com a amplitude do campo óptico. Por exemplo, a geração do segundo harmônico ocorre como um resultado parcial da resposta atômica que depende quadraticamente da amplitude do campo óptico aplicado. Consequentemente, a intensidade da luz gerada na frequência do segundo harmônico tende a aumentar com o quadrado da intensidade da luz laser aplicada.

A relação entre a matéria e a radiação ocorre de tal forma que uma altera as características da outra. Um exemplo são as ondas eletromagnéticas (EM) que atuam em átomos e moléculas, permitindo a orientação do seu momento de dipolo elétrico, ou até mesmo criando uma polarização momentânea. De uma forma sucinta, a presença da matéria modifica a configuração das linhas de força do campo elétrico (e/ou magnético) alterando suas configurações espaciais, causando por exemplo a mudança da velocidade de propagação das ondas EM (índice de refração) ou a absorção das mesmas.

A possibilidade de ter fenômenos de diferentes ordens depende da amplitude do campo elétrico  $E(r,t)$  de uma radiação eletromagnética. A presença de um campo elétrico na matéria se apresenta de tal forma a orientar ou induzir novos momentos de dipolos elétrico dos átomos ou moléculas. Consequentemente, produz uma polarização  $P(r,t)$  que depende da amplitude  $E(r,t)$  do campo óptico.

Para descrever mais precisamente os fenômenos da óptica não-linear, iremos considerar como o momento de dipolo por unidade de volume, ou polarização  $\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{t})$  de um material depende da amplitude  $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{t})$  do campo óptico aplicado. Nos casos convencionais (óptica linear), a polarização induzida depende linearmente da amplitude do campo elétrico e pode ser descrita através da seguinte relação:

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{t}) = \chi^{(1)}\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{t}) \quad (1)$$

A constante de proporcionalidade  $\chi^{(1)}$  é conhecida como susceptibilidade elétrica (linear, ou de primeira ordem). Em óptica não-linear, a resposta pode ser frequentemente generalizada pela equação (2). A polarização  $\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{t})$  é então representada por uma série de potências no campo  $\mathbf{E}(\mathbf{t})$  como:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{t}) &= \chi^{(1)}\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{t}) + \chi^{(2)}\tilde{\mathbf{E}}^2(\mathbf{t}) + \chi^{(3)}\tilde{\mathbf{E}}^3(\mathbf{t}) + \dots \\ &\equiv \tilde{\mathbf{P}}^{(1)}(\mathbf{t}) + \tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(\mathbf{t}) + \tilde{\mathbf{P}}^{(3)}(\mathbf{t}) + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

As quantidades  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são conhecidas como as susceptibilidades ópticas não-lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. De uma forma mais simples, assumiremos por enquanto que a polarização depende somente da amplitude instantânea do campo elétrico. Assumindo que o meio responde instantaneamente, isto implica que ele é não-dispersivo. As susceptibilidades e as polarizações de ordem  $n$  são representadas respectivamente, por  $\chi^{(n)}$  e  $\mathbf{P}^{(n)}$ .

Se o campo elétrico é muito menor em relação ao campo eletrostático de interação entre os elétrons e os núcleos, então as contribuições das susceptibilidades para  $n > 1$  são irrelevantes, podendo ser anuladas, assim temos:

$$\chi^{(2)}\tilde{\mathbf{E}}^2, \chi^{(3)}\tilde{\mathbf{E}}^3, \chi^{(4)}\tilde{\mathbf{E}}^4 \rightarrow \mathbf{0} \quad (3)$$

Então, no regime da Óptica Linear, a polarização de primeira ordem ou polarização linear se torna a polarização total:

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{t}) = \chi^{(1)}\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{t})$$

De acordo com o aumento do campo  $E(\mathbf{r},t)$ , as contribuições de ordem superior se tornam significativas. Estes são os fenômenos não-lineares, e as grandezas  $\chi^{(n)}$  são chamadas de susceptibilidades não-lineares de ordem  $n$ , com  $n > 1$ , representando o regime da Óptica Não-Linear.

Portanto, a susceptibilidade é uma grandeza que associa o campo elétrico que se propaga num meio com a polarização que ele ocasiona neste meio. Como  $E(\mathbf{t})$  e  $P(\mathbf{t})$  são grandezas vetoriais, a susceptibilidade não-linear de ordem  $n$  é um tensor de ordem  $n + 1$ . Por exemplo, em um espaço tridimensional ( $N = 3$ ), para  $n = 2$  (susceptibilidade de segunda ordem), temos um tensor  $\chi^{(2)}$  de  $N^{n+1} = 27$  elementos.

## 2.2 Susceptibilidade não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$

No período em que foi realizado este trabalho ocorreu uma focalização nos processos de geração óptica de segunda ordem, ou Geração de Soma de Frequências (*Sum Frequency Generation* - SFG). Desta forma, uma sucinta teoria será descrita neste capítulo sobre as principais características da susceptibilidade não-linear de segunda ordem. O tratamento clássico é bem conhecido<sup>15,16,17</sup>, pois menciona resultados que são compatíveis com a teoria fenomenológica. No entanto, a interpretação quântica<sup>15</sup> é mais ampla, possibilitando calcular as susceptibilidades não-lineares e sua dispersão.

### 2.2.1 Tratamento Clássico

Adotando as situações em que o campo óptico incidente no meio óptico não-linear caracterizado pela susceptibilidade  $\chi^{(2)}$  consiste de duas componentes em diferentes frequências, o qual é possível representar da seguinte forma:



$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{t}) = \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \text{c. c.} \quad (4)$$

A Equação 4, representa duas ondas de frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$  se propagando num meio dielétrico e isotrópico, e consideremos ainda o domínio da Óptica Não-Linear. Assim teremos uma polarização não-linear de segunda ordem dada por:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(\mathbf{t}) = & \chi^{(2)} [\tilde{\mathbf{E}}_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + \tilde{\mathbf{E}}_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2\tilde{\mathbf{E}}_1 \tilde{\mathbf{E}}_2 e^{-(\omega_1 + \omega_2)t} + 2\tilde{\mathbf{E}}_1 \tilde{\mathbf{E}}_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \text{c. c.}] + \\ & 2 \chi^{(2)} [2\tilde{\mathbf{E}}_1 \tilde{\mathbf{E}}_1^* + \tilde{\mathbf{E}}_2 \tilde{\mathbf{E}}_2^*] \end{aligned} \quad (5)$$

De uma forma geral, é conveniente expressar a equação 5 utilizando a seguinte notação:

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(\mathbf{t}) = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t}$$

As frequências  $\omega_n$ , podem ser tanto positivas quanto negativas. As amplitudes complexas das várias componentes da frequência representam processos físicos particulares, ou seja,

$$\begin{aligned} P(2\omega_1) &= \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}_1^2 & (\text{SHG de } \omega_1) \\ P(2\omega_2) &= \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}_2^2 & (\text{SHG de } \omega_2) \\ P(\omega_1 + \omega_2) &= 2\chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}_1 \tilde{\mathbf{E}}_2 & (\text{SFG}) \\ P(\omega_1 - \omega_2) &= 2\chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}_1 \tilde{\mathbf{E}}_2^* & (\text{DFG}) \\ P(0) &= 2\chi^{(2)} (\tilde{\mathbf{E}}_1 \tilde{\mathbf{E}}_1^* + \tilde{\mathbf{E}}_2 \tilde{\mathbf{E}}_2^*) & (\text{OR}) \end{aligned} \quad (6)$$

Vale a pena mencionar os processos ópticos da Geração de Segundo Harmônico (SHG), Geração de Soma de Frequências (SFG), Geração de Diferença de Frequências (DFG), e o processo de Retificação Óptica (OR). Note que de acordo

com a notação complexa, há também uma resposta com cada frequência diferente de zero sendo negativa:

$$P(-2\omega_1) = \chi^{(2)} \tilde{E}_1^2 \quad (SHG \text{ de } \omega_1)$$

$$P(-2\omega_2) = \chi^{(2)} \tilde{E}_2^2 \quad (SHG \text{ de } \omega_2)$$

$$P(-\omega_1 - \omega_2) = 2\chi^{(2)} \tilde{E}_1 \tilde{E}_2 \quad (SFG)$$

$$P(\omega_2 - \omega_1) = 2\chi^{(2)} \tilde{E}_1 \tilde{E}_2^* \quad (DFG)$$

As componentes do tensor  $\chi$  são definidas como constantes de proporcionalidade entre as componentes de frequência do campo elétrico e a polarização correspondente a um certo processo, e assim temos:

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = D \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (7)$$

Os índices  $ijk$  que foram mencionados estão relacionados respectivamente às coordenadas cartesianas  $x, y, z$  do campo elétrico. O fator de degenerescência está representado por  $D$ , podendo ser 1 ou 2, variando de acordo com os campos sendo indistinguíveis ou distinguíveis entre si, respectivamente. Assim, a equação 7 representa a susceptibilidade Não-Linear de segunda ordem em termos dos campos elétricos  $E(\omega_n)$  e  $E(\omega_m)$  e da polarização  $P(\omega_m + \omega_n)$ . De acordo com a teoria do modelo atômico proposto por Lorentz, os átomos são tratados como osciladores harmônicos na óptica linear,<sup>18</sup> sendo conhecido por fornecer uma boa descrição das propriedades atômicas da óptica linear dos átomos nos estados gasosos e sólidos não metálicos. O modelo adotado por Lorentz leva em conta a possibilidade da não linearidade da força restauradora exercida sobre cada elétron, o que será considerado a seguir.

Entretanto, antes de iniciarmos a discussão, devemos mencionar que o primeiro erro do modelo clássico na óptica não linear é atribuir uma única ressonância de frequência ( $\omega_0$ ) para cada átomo. De acordo com a mecânica quântica, átomo possui diversos níveis de energia e como consequência tem mais de uma frequência de ressonância. Sendo que o modelo clássico leva em conta apenas uma frequência de ressonância, isto não torna possível a descrição exata da resposta em frequência da susceptibilidade não-linear (como por exemplo, a possibilidade de dois fótons entrarem em ressonância simultaneamente). Entretanto,

ele dá uma boa descrição para as situações em que as frequências ópticas são consideravelmente menores que as mais baixas frequências de ressonância eletrônicas do sistema de um determinado material.

No entanto, para efeitos da Óptica Não-Linear, um potencial não-harmônico reflete uma força não-linear que atua no elétron. Este tratamento depende da simetria do meio em que ele se encontra (com ou sem simetria de inversão). Para meios não-centrossimétricos, há uma relação óptica não linear de segunda ordem, já para meios centrossimétricos, a menor susceptibilidade possível é a de terceira ordem.<sup>15</sup> Neste trabalho há apenas a importância de tratar fenômenos de segunda ordem, ou seja, será considerado apenas meios onde não ocorre simetria de inversão.

### 2.2.2 Meio não-centrossimétrico

Para o meio não-centrossimétrico, e assumindo um potencial não-harmônico, consideremos a equação de movimento do elétron na coordenada  $x$  sendo:

$$\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + a\tilde{x}^2 = -\frac{e\tilde{E}(t)}{m} \quad (8)$$

Nesta equação, o campo aplicado é  $E(t)$ ,  $-e$  é a carga do elétron,  $a$  é o parâmetro que caracteriza a força não-linear e a grandeza  $-2m\gamma\dot{\tilde{x}}$  é uma força amortecedora do sistema. A não-harmonicidade está presente na força restauradora, ou seja:

$$\tilde{F}_{Restauradora} = -m\omega_0^2x - max^2 \quad (9)$$

Onde,  $a$  é o parâmetro que caracteriza a resposta não linear. Esta expressão vem da força restauradora que é uma função não linear do deslocamento do elétron que estava na posição de equilíbrio, mantendo-se os termos lineares e quadráticos na expansão em série de Taylor da força restauradora em função do deslocamento

x. Podemos entender a natureza desta forma da força restauradora notando que há uma correspondência para a função de energia potencial da forma:

$$U = - \int F_{Restauradora} dx = - \frac{1}{2} (m\omega_0^2)x^2 + \frac{1}{3} (ma)x^3 \quad (10)$$

O primeiro e o segundo termo da equação 10 correspondem a um potencial harmônico e uma correção para um potencial não harmônico, respectivamente, conforme ilustrado na figura 8. Este modelo corresponde a uma situação física dos elétrons em materiais reais, por que o potencial atual do elétron não é perfeitamente parabólico. O modelo presente pode descrever somente meios não-centrossimétrico devido a energia potencial  $U$  apresentar potências ímpares de  $x$ ; para um meio centrossimétrico somente potências pares de  $x$  podem aparecer, pois a função potencial  $U(x)$  deve possuir a simetria  $U(x) = U(-x)$ . Deve-se ressaltar que nesse tratamento estamos fazendo a aproximação do campo escalar; a razão é que não podemos tratar a natureza tensorial da susceptibilidade não linear sem considerar as propriedades de simetria do material. Esse aspecto será considerado na seção 2.3.

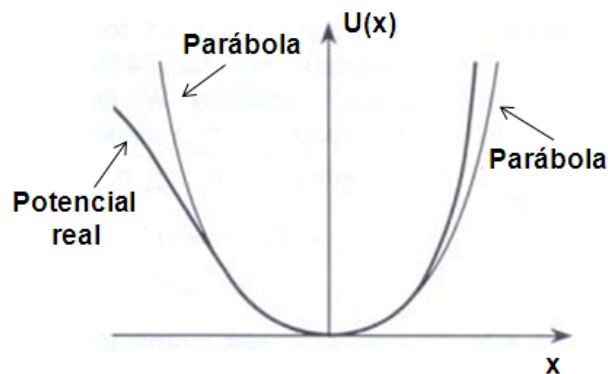


Figura 8 - Função da energia potencial para um meio não-centrossimétrico

Assumindo que o campo óptico é representado de acordo com a equação 4 (duas ondas harmônicas de frequências diferentes), não há uma solução geral para a equação 8. Entretanto se o campo é suficientemente fraco, o termo não linear  $ax^2$  deve ser muito menor que o termo linear  $\omega_0^2 x$  para um determinado deslocamento  $x$  induzido pelo campo. Nessas circunstâncias, a equação 4 pode ser resolvida por meio da expansão de perturbação. Substituiremos  $E(t)$  na equação 8 por  $\lambda E(t)$ , onde

$\lambda$  é o parâmetro que varia continuamente entre zero e um, e tomaremos seu valor igual a um no final dos cálculos. Introduzindo o parâmetro  $\lambda$  que caracteriza a força da perturbação, a equação 8 fica:

$$\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + a\tilde{x}^2 = -\lambda \frac{eE(t)}{m} \quad (11)$$

e expandindo o deslocamento  $x$  como uma série de potências em  $\lambda$ , tal como:

$$\tilde{x} = \lambda\tilde{x}^{(1)} + \lambda^2\tilde{x}^{(2)} + \lambda^3\tilde{x}^{(3)} + \dots \quad (12)$$

A intensidade da perturbação é representada por  $\lambda$ . Inserindo a equação 12 na equação 11, obtemos as equações para o deslocamento em primeira, segunda e demais ordens da equação (12) agrupando os termos de mesma potência em  $\lambda$ , e impondo que satisfaçam cada equação separadamente. Os termos proporcionais a  $\lambda$ ,  $\lambda^2$ ,  $\lambda^3$  levam às respectivas equações:

$$\ddot{\tilde{x}}^{(1)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(1)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(1)} = -e \frac{\tilde{E}(t)}{m} \quad (13)$$

$$\ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} + a[\tilde{x}^{(1)}]^2 = 0 \quad (14)$$

$$\ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} + 2a\tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(2)} = 0 \quad (15)$$

De acordo com a equação (13), a contribuição de ordem mais baixa  $x^{(1)}$  é governada pela mesma equação do modelo linear (equação linear de Lorentz). A solução do deslocamento em primeira ordem é:

$$\chi^{(1)}(t) = \chi^{(1)}(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + \chi^{(1)}(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + \text{c. c.} \quad (16)$$

onde as amplitudes  $x^{(1)}(\omega_j)$  são dadas pela expressão

$$\chi^{(1)}(\omega_j) = \frac{-e}{m} \frac{E_j}{D(\omega_j)} \quad (17)$$

Onde foi introduzida a função de denominador complexo

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

E para o deslocamento de segunda ordem, temos:

$$x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_2}{D(\omega_1 + \omega_2) D(\omega_1) D(\omega_2)} \quad (18)$$

A susceptibilidade não-linear de segunda ordem é definida pela equação  
(2)

$$P^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = 2\chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1; \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) \quad (19)$$

onde  $P^{(2)}(\omega_3)$  é a polarização não-linear que oscila com frequência  $\omega_3$ , e é representada por:

$$P^{(2)}(\omega_3) = -Nex^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) \quad (20)$$

sendo  $N$  a densidade volumétrica de átomos. Igualando a equação (7) à equação (18), temos:

$$\chi^{(2)} = \frac{N(e^3/m^2)a}{D(\omega_1 + \omega_2) D(\omega_1) D(\omega_2)} \quad (21)$$

Esta última equação é a expressão clássica da susceptibilidade não-linear de segunda ordem. Quando  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , ou  $\omega_1 + \omega_2$  se aproximam da ressonância  $\omega_0$ , a frequência natural de vibração, então  $\chi^{(2)}$  atinge seu valor máximo.

### 2.2.3 Tratamento Quântico

Um tratamento quântico das susceptibilidades não-lineares utiliza a função de onda atômica  $\psi(r,t)$  que é solução da equação de Schrödinger dependente do tempo. Nesta seção será apresentada uma derivação da susceptibilidade óptica não linear baseada na teoria da perturbação da função de onda de um átomo da mecânica quântica. A expressão que será derivada utilizando este formalismo também pode ser utilizada para fazer previsões exatas das respostas não ressonantes dos sistemas atômicos e moleculares. Processos de relaxação são importantes nas situações em que as frequências envolvidas são próximas das ressonâncias, não podendo ser adequadamente descritos por este formalismo. Apesar do formalismo da densidade de matriz produzir resultados que são geralmente válidos, os cálculos da susceptibilidade não linear são muito mais complicados quando são utilizados estes métodos. Por esta razão, primeiramente apresentaremos um cálculo da susceptibilidade não linear baseado nas propriedades da função de onda de um átomo, visto que este método é menos complexo e por esta razão apresenta uma clareza dos entendimentos físicos da interação não linear.

Adotaremos que todas as propriedades dos sistemas atômicos podem ser descritos em termos da função de onda atômica  $\psi(r,t)$ , que é a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo.

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (22)$$

Onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano, e é dado por:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}(t) \quad (23)$$

descrito como a soma do Hamiltoniano do átomo livre ( $\widehat{H}_0$ ) e um Hamiltoniano de interação do átomo com o campo EM ( $\widehat{V}_0(t)$ ). Tomemos o Hamiltoniano de interação na forma

$$\widehat{V}(t) = -\widehat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \widehat{\mathbf{E}}(t) \quad (24)$$

Onde  $\widehat{\boldsymbol{\mu}}(t) = -e\widehat{\mathbf{r}}(t)$  é o operador momento de dipolo,  $-e$  é a carga de um elétron. Admitamos ainda que o campo elétrico  $\mathbf{E}(t)$  seja uma soma discreta de termos com frequências  $\omega_p$  como

$$\mathbf{E}(t) = \sum_p \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t} + c. c. \quad (25)$$

Para os auto-estados de energia na ausência do campo externo, o Hamiltoniano  $\widehat{H}$  se torna apenas  $\widehat{H}_0$  de modo que a equação de Schrödinger possui soluções na forma de estados estacionários. Essas soluções correspondem a auto estados de energia, que são dados pela forma:

$$\boldsymbol{\psi}_n(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} \quad (26)$$

Substituindo esta forma na equação de Schrödinger (Equação ( 22)), encontramos que há uma variação espacial da função de onda  $u_n(\mathbf{r})$  que deve satisfazer a equação de autovalor (conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo).

$$\mathbf{u}_n(\mathbf{r}) = E_n \mathbf{U}_n(\mathbf{r}) \quad (27)$$



Assumimos aqui que essa função de onda é autofunção de  $\hat{H}_0$  com autovalor  $E_n = \hbar\omega_n$ . O conjunto das soluções da equação ( 27) deve constituir um conjunto completo de funções ortonormais, satisfazendo a condição de ortonormalização:

$$\int \mathbf{u}_m^* \mathbf{u}_n d^3r = \delta_{mn} \quad (28)$$

Através da Teoria da Perturbação (processo que omitiremos aqui), podemos encontrar a expressão para a susceptibilidade de segunda ordem como:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) = \frac{N}{\hbar^2} = \wp_1 \sum_{mn} \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} + \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} + \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_p + \omega_q)} \quad (29)$$

A equação ( 29) é a expressão quântica da susceptibilidade não-linear de segunda ordem. Nela,  $\mu_{mn}^i$  é a componente  $i$  do momento de transição de dipolo elétrico entre os estados  $n$  e  $m$ ,  $N$  é o número de átomos por unidade de volume do meio dielétrico, e  $\wp_1$  é o operador permutação intrínseca, que garante as permutações entre as frequências  $\omega_p$  e  $\omega_q$  dos campos aplicados.

## 2.3 Propriedades de simetria

De acordo com a equação ( 7), uma das contribuições para a polarização não linear  $P_i(\omega_n + \omega_m)$  é o produto  $\chi^{(2)}_{ijk}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m)$ . Entretanto, já que  $j, k, m, n$  são índices do modelo, podemos também escrever esta contribuição com  $n$  sendo substituído por  $m$ , e com  $j$  substituído por  $k$ , tornando-se assim,  $\chi^{(2)}_{ikj}(\omega_n + \omega_m, \omega_m, \omega_n) E_k(\omega_m) E_j(\omega_n)$ . Estas duas expressões são numericamente iguais desde

que a susceptibilidade não seja alterada pela troca simultânea do argumento das duas últimas frequências e dos dois últimos índices cartesianos:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_m, \omega_n) \quad (30)$$

Esta propriedade é conhecida como simetria de permutação intrínseca. Note que esta condição de simetria é introduzida puramente por conveniência. Por exemplo, poderíamos selecionar um par de elementos da equação (7) igualar um deles a zero e duplicar o valor do outro termo correspondente. Assim, quando a dupla somatória da equação (7) fosse realizada, a polarização  $P_i(\omega_n + \omega_m)$  permaneceria inalterada.

Esta condição de simetria também pode ser derivada de uma forma mais geral utilizando o conceito da função não linear (Butcher, 1965; Flytzanis, 1975).

Muitas vezes a interação da óptica não linear envolve ondas ópticas cujas frequências  $\omega_i$  são muito menores que a frequências de ressonância de um sistema de um material. Sob estas condições, a susceptibilidade não linear é essencialmente independente da frequência. Por exemplo, a expressão (29) para a susceptibilidade de segunda ordem de um oscilador não harmônico prediz um valor da susceptibilidade que é essencialmente independente da frequência da onda aplicada sempre que estas frequências são muito menores que a frequência de ressonância  $\omega_0$ . Além disso, sob estas condições, a excitação do sistema em baixa frequência produz uma resposta instantânea para o campo aplicado, e vimos que nessas condições a polarização não linear pode ser descrita no domínio do tempo pela relação:

$$P(t) = \chi^2 E(t)^2$$

Este meio é não-dispersivo sempre que a frequência do campo aplicado  $\omega_i$  é muito menor que a frequência de ressonância  $\omega_0$ , e a condição de permutação simétrica completa deve ser válida sob estas circunstâncias. Nessas condições, todos os índices podem ser permutados enquanto as frequências são permutadas simultaneamente, e assim é possível concluir que:

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{iki}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3) = \chi_{kij}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1) = \\ \chi_{ikj}(\omega_3 = \omega_2 + \omega_1) &= \chi_{jik}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2) = \chi_{kji}(\omega_2 = -\omega_1 + \omega_3).\end{aligned}$$

Entretanto, sob as condições presentes  $\chi^{(2)}$  não depende na verdade das frequências, portanto podemos permutar os índices sem permutar as frequências, conduzindo ao seguinte resultado:

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{iki}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{kij}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \\ \chi_{ikj}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jik}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{kji}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2).\end{aligned}$$

Estes resultados são conhecidos como condição de simetria de Kleinman.

## 2.4 Geração de soma de frequências no volume

A Geração de Soma de Frequências é um fenômeno óptico não-linear de segunda ordem que envolve a conversão de duas ondas EM de frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$  em outra onda de frequência  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Isso ocorre naturalmente da equação ( 5):

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(\mathbf{t}) &= \chi^{(2)}[\tilde{\mathbf{E}}_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + \tilde{\mathbf{E}}_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2\tilde{\mathbf{E}}_1\tilde{\mathbf{E}}_2 e^{-(\omega_1 + \omega_2)t} + \\ &2\tilde{\mathbf{E}}_1\tilde{\mathbf{E}}_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \text{c. c.}] + 2\chi^{(2)}[2\tilde{\mathbf{E}}_1\tilde{\mathbf{E}}_1^* + \tilde{\mathbf{E}}_2\tilde{\mathbf{E}}_2^*] \quad (31)\end{aligned}$$

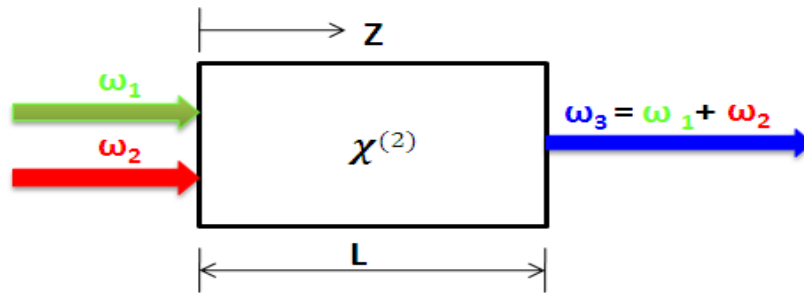
Consideremos então o efeito óptico da Geração de Soma de Frequências num meio óptico não-linear, opticamente isotrópico e não-dispersivo, de comprimento  $L$ , tal como ilustra a figura 9. A equação de onda para o caso considerado é da forma:

$$-\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}} + \frac{\epsilon^{(1)} \partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{c^2 t^2} = -\frac{4\pi \partial^2 \tilde{\mathbf{P}}^{NL}}{c^2 \partial t^2} \quad (32)$$

Nesta equação,  $E$  é o campo elétrico da onda,  $P^{NL}$  é a polarização não-linear que surge no meio, e  $\epsilon^{(1)}$  é a constante dielétrica real e independente da frequência, que relaciona  $E$  e  $D$  por:

$$D^{(1)} = \epsilon^{(1)} \cdot E \quad (33)$$

onde  $D$  é o vetor deslocamento elétrico.



**Figura 9 - Representação esquemática da Geração de Soma de Frequências**

A equação (32) indica que a resposta não-linear do meio ao campo elétrico atua como um termo fonte que aparece no lado direito da equação. Representemos o campo elétrico, deslocamento elétrico e polarização pela soma de suas várias componentes da frequência:

$$\tilde{E}(\tilde{r}, t) = \sum_n \tilde{E}_n(\tilde{r}, t) \quad (34)$$

$$\tilde{D}^{(1)}(\tilde{r}, t) = \sum_n \tilde{D}_n(\tilde{r}, t) \quad (35)$$

$$\tilde{P}^{NL}(\tilde{r}, t) = \sum_n \tilde{P}_n^{NL}(\tilde{r}, t) \quad (36)$$

Assim, a equação de onda que é válida para cada componente da frequência é:

$$-\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}}_n + \frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n) \partial^2 \tilde{\mathbf{E}}_n}{c^2 t^2} = -\frac{4\pi \partial^2 \tilde{\mathbf{P}}_n^{NL}}{c^2 \partial t^2} \quad (37)$$

Vejamos agora como a equação de onda da Óptica Não-Linear pode ser usada para descrever interações ópticas específicas, em particular, a Geração de Soma de Frequências. Consideremos um meio óptico não-linear no qual não haja perda de energia e os feixes de entrada são colimados, monocromáticos e contínuos. A configuração está representada na Figura 9, onde os feixes aplicados apresentam incidência normal.

A equação (37) deve ser aplicada para cada componente da frequência do campo e em particular, à componente da soma de frequências,  $\omega_3$ . Na ausência do termo fonte, a solução dessa equação para uma onda plana de frequência  $\omega_3$  se propagando na direção  $+z$  é:

$$\mathbf{E}_3(\mathbf{z}, t) = A_3 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} + c. c. \quad (38)$$

Onde:

$$\mathbf{k}_3 = \frac{n_3 \omega_3}{c}, \quad n_3 = [\epsilon^{(1)}(\omega_3)]^{1/2} \quad (39)$$

e a amplitude da onda  $A_3$  é uma constante. Para um termo fonte não-linear não muito grande, a solução da equação de onda também é a equação (16), mas com  $A_3$  variando lentamente como uma função de  $z$ .

O termo fonte não-linear pode ser expresso como:

$$\mathbf{P}_3(\mathbf{z}, t) = \mathbf{P}_3 e^{-i\omega_3 t} + c. c., \quad (40)$$

Onde  $P_3 = 2\chi^{(2)} E_1 E_2$ . Representando os campos aplicados por  $E_i(\mathbf{z}, t) = E_i e^{-i\omega_i t} + c.c., i = 1, 2$ , com  $E_i = A_i e^{-ik_i z}$ ,  $i = 1, 2$ , a amplitude da polarização não-linear pode ser escrita como

$$P_3 = 2\chi^{(2)}A_1A_2e^{i(k_1+k_2)z} \quad (41)$$

Inserindo as equações ( 38), ( 40) e ( 41) na equação ( 37), temos:

$$\frac{d^2A_3}{dz^2} + 2ik_3 \frac{dA_3}{dz} = \frac{-8\pi\chi^{(2)}\omega_3^2}{c^2}A_1A_2e^{i(k_1+k_2-k_3)z} \quad (42)$$

Na aproximação da amplitude variando lentamente, podemos negligenciar o primeiro termo do lado esquerdo da equação ( 42), uma vez que ele é muito menor que o segundo. Isto requer que a variação fracional de  $A_3$  numa distância de um comprimento de onda é muito menor que a unidade, e assim a equação ( 42) pode ser escrita como:

$$\frac{dA_3}{dz} = \frac{4\pi i\chi^{(2)}\omega_3^2}{k_3c^2}A_1A_2e^{i\Delta kz} \quad (43)$$

Onde a quantidade

$$\Delta k = k_1 + k_2 - k_3 \quad (44)$$

é chamada descasamento de vetor de onda, e expressa a diferença entre o vetor de onda total gerado no final do processo óptico ( $k_3$ ) e o vetor de onda total ( $k_1 + k_2$ ) que dá origem ao processo. A equação ( 43) é conhecida como equação de amplitudes acopladas, pois mostra como a amplitude da onda  $\omega_3$  varia como consequência do seu acoplamento com as ondas  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Em geral, a variação espacial das ondas  $\omega_1$  e  $\omega_2$  também deve ser levada em consideração, e de forma análoga, encontramos duas outras equações de amplitude acopladas:

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{4\pi i\chi^{(2)}\omega_1^2}{k_1c^2}A_3A_2^*e^{-i\Delta kz} \quad (45)$$

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{4\pi i \chi^{(2)} \omega_1^2}{k_1 c^2} A_3 A_2 e^{i\Delta k z} \quad (46)$$

Por simplicidade, assumamos que as amplitudes  $A_1$  e  $A_2$  na equação (42) sejam constantes (ausência de depleção dos feixes de bombeio). Para o caso especial

$$\Delta k = 0, \quad (47)$$

a amplitude  $A_3$  da onda de soma de frequências aumenta linearmente com  $z$ . A equação (47) é conhecida como a condição de perfeito casamento de fase. Quando esta condição é satisfeita, as ondas geradas estão aptas a extrair energia mais eficientemente das ondas incidentes. Se a condição da equação (47) não é satisfeita, então a intensidade da radiação gerada é menor do que para o caso  $\Delta k = 0$ . A amplitude da onda de soma de frequências no plano de saída do meio não-linear é dada pela integração da equação (43) de  $z = 0$  até  $z = L$ . O resultado pode ser expresso pela equação abaixo, para a intensidade da onda em  $\omega_3$ :

$$I_3 = \frac{256\pi^5 |\chi^{(2)}|^2 I_1 I_2}{n_1 n_2 n_3 \lambda_3^2 c} L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (48)$$

A Figura 10 mostra como esse fator varia com  $\Delta k$ . A equação (48) mostra que quando há casamento de fases, a intensidade da onda de frequência  $\omega_3$  gerada após a propagação de uma distância  $L$  é proporcional ao quadrado de  $L$ , ao produto das intensidades das ondas incidentes e ao módulo quadrado de  $\chi^{(2)}$ .

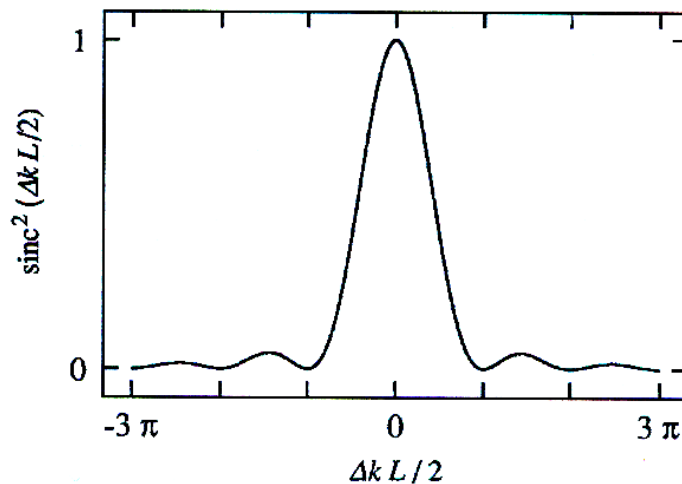


Figura 10 - Efeito da diferença de vetor de onda  $\Delta k$  na eficiência da Geração de Soma de Frequências.<sup>15</sup>

## 2.5 Geração de Soma de Frequências em interfaces

A Geração de Soma de Frequências permite a investigação de interfaces entre meios distintos. Como vimos, o processo de Geração de Soma de Frequências, por ser um processo óptico não-linear de segunda ordem, está diretamente ligado à susceptibilidade não-linear de segunda ordem  $\chi^{(2)}$ , e assim sujeito às suas relações de simetria.

Diversos grupos de pesquisa aplicaram SFG para investigar inúmeros tipos de interfaces e superfícies. Desta forma, sua teoria está bem esclarecida,<sup>19,20,21,22</sup> desde o trabalho clássico de N. Bloembergen e P.S. Pershal sobre a teoria do eletromagnetismo em interfaces de meios não-lineares.<sup>23</sup>

Iremos utilizar um tratamento matemático<sup>21,24</sup> mais específico sobre SFG em interfaces. Assim, podemos escrever:



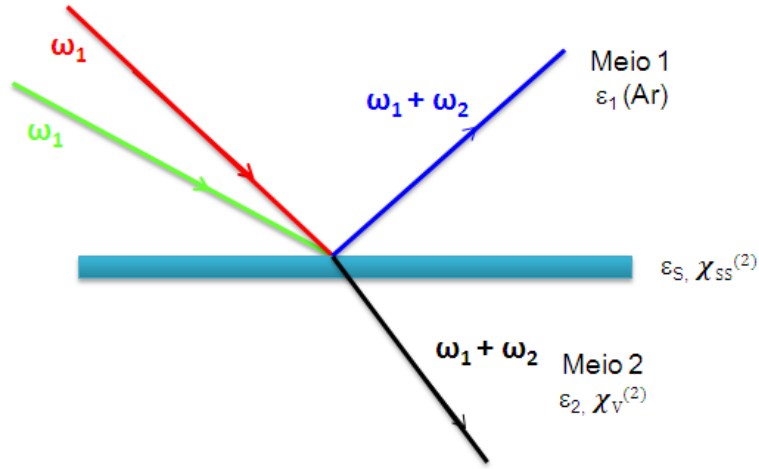


Figura 11 - Geometria da Geração de Soma de Frequência a partir da interface entre dois meios. A polarização  $P^{(2)}(\omega_3=\omega_1+\omega_2)$  origina da fina camada interfacial de constante dielétrica  $\epsilon_s$ , e das contribuições do volume do meio 2,  $\chi_v^{(2)}$ .

Como um termo fonte na equação de onda,  $P^{(2)}$  é responsável pela geração de uma nova onda com frequência  $\omega_3$  que é o sinal de SFG.

Consideremos o caso de SFG gerado a partir da reflexão em uma interface, como ilustra a Figura 11, onde o meio 1 é linear mas o meio 2 é não-linear. Consideremos também uma fina camada interfacial de constante dielétrica  $\epsilon_s$  e susceptibilidade não-linear  $\chi_{ss}^{(2)}$ . A solução da equação de onda é dada por<sup>16</sup>:

$$E_s(\omega_3) = i \left( \frac{2\pi k_1^2(\omega_3)}{k_{1z}(\omega_3)\epsilon_1(\omega_3)} \right) \times [L_{yy}(\omega_3)\chi_{s,yjk}^{(2)}L_{kk}(\omega_2)] \times E_{1j}(\omega_1)E_{1k}(\omega_2) \quad (50)$$

$$E_p(\omega_3) = i \left( \frac{2\pi\omega_3}{c} \right) [L_{xx}(\omega_3)\chi_{s,xjk}^{(2)}L_{jj}(\omega_1)L_{kk}(\omega_2) + \left( \frac{k_x(\omega_3)}{k_{1z}(\omega_3)} \right) L_{zz}(\omega_3)\chi_{s,zjk}^{(2)}L_{jj}(\omega_1)L_{kk}(\omega_2) \times E_{1j}(\omega_1)E_{1k}(\omega_2)] \quad (51)$$

Os subscritos  $s$  e  $p$  se referem às polarizações dos feixes (perpendicular ao, e no plano de incidência, respectivamente),  $k_1(\omega_3)$  é o vetor de onda na frequência  $\omega_3$  no meio 1,  $E_1(\omega_i)$  é o campo incidente de frequência  $\omega_i$  no meio 1, e  $L_{ij}$  é coeficiente de transmissão de Fresnel, dado por:

$$\begin{aligned}
L_{xx}(\omega_i) &= \frac{2\varepsilon_1(\omega_1)k_{2z}(\omega_i)}{\varepsilon_2(\omega_i)k_{1z}(\omega_i) + \varepsilon_1(\omega_i)k_{2z}(\omega_i)}, \\
L_{yy}(\omega_i) &= \frac{2k_{1z}(\omega_i)}{k_{1z}(\omega_i) + k_{2z}(\omega_i)}, \\
L_{zz}(\omega_i) &= \frac{2\varepsilon_1(\omega_i)k_{2z}(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_s})}{\varepsilon_2(\omega_i)k_{1z}(\omega_i) + \varepsilon_1(\omega_i)k_{2z}(\omega_i)}, \tag{52}
\end{aligned}$$

O campo de Soma de Frequência parece ser gerado da camada de constante dielétrica  $\varepsilon_s$  entre os meios 1 e 2 por uma polarização induzida (equação ( 25)). Entretanto,  $P_s^{(2)}(\omega_3)$  ou  $\chi_s^{(2)}(\omega_3)$  têm contribuições tanto da interface quanto do volume, ou seja,

$$\chi_{s,ijk}^{(2)} = \chi_{s,ijk}^{(2)} + \frac{\chi_v^{(2)}}{k_{2z}(\omega_3) + k_{2z}(\omega_1) + k_{2z}(\omega_2)} [F_i(\omega_3)F_j(\omega_1)F_k(\omega_2)] \tag{53}$$

$$\text{onde, } F_\alpha(\Omega) = \begin{cases} \varepsilon_2(\Omega)/\varepsilon_s(\Omega), \text{ para } \alpha = z \\ = 1, \text{ para } \alpha = x, y \end{cases}$$

O primeiro termo na equação ( 53) é a contribuição da interface, e o segundo é a contribuição do volume. É claro que a contribuição do volume dominará se  $\chi_v^{(2)}$  é não-nulo (na aproximação do dipolo elétrico), num meio sem simetria de inversão. Assim, para estudos de superfície e interfaces com SFG, nós requeremos um meio cujo volume tenha simetria de inversão. Vale a pena observar que num cristal, por exemplo, o volume e a superfície têm diferentes simetrias estruturais. Isso leva a  $\chi_s^{(2)}$  e  $\chi_v^{(2)}$  com diferentes tipos de simetria, isto é, elementos nulos para um, mas não-nulo para o outro. É então possível escolher uma combinação apropriada de polarização dos feixes que pode efetivamente suprimir a contribuição do volume e fazer  $\chi_s^{(2)}$  específico a superfícies.

O sinal SFG refletido pode ser calculado a partir da equação ( 52) e da ( 53). Se os sinais de entrada são pulsados com duração do pulso  $T$  e a secção reta da superposição dos feixes na interface é  $A$ , então a saída SFG em termos de fótons por pulso é dada por:

$$S(\omega_3) = \frac{8\pi^3 \omega_3 \sec^2 \theta_{\omega_3}}{c^3 \hbar [\varepsilon_1(\omega_3) \varepsilon_1(\omega_1) \varepsilon_1(\omega_2)]^{1/2}} \times \left| \mathbf{e}'(\omega_3) \circ \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}(\omega_1) \mathbf{e}(\omega_2) \right|^2 \times I_I(\omega_1) I_I(\omega_2) \quad (54)$$

Onde  $\mathbf{e}'(\Omega) = L \cdot \hat{\mathbf{e}}(\Omega)$ , e  $\hat{\mathbf{e}}(\Omega)$  é o vetor unitário que descreve a polarização do campo com frequência  $\Omega$ ,  $\theta_{\omega}$  é o ângulo de reflexão do sinal SFG com relação à direção normal à superfície, e  $I_I(\omega_i)$  é a intensidade do laser de entrada com frequência  $\omega_i$ .

Para se ter uma idéia a respeito da eficiência da geração de soma de frequências num volume não-centrossimétrico e numa interface, podemos comparar os valores típicos de  $\chi^{(2)}$ . Para um campo elétrico atômico da ordem de  $E_{at} \sim 10^9$  V/cm,  $\chi_V^{(2)} \chi_V^{(2)}$  será da ordem de  $1/E_{at}$ , ou  $\chi_V^{(2)} \chi_V^{(2)} \cong \sim 10^{-10}$  cm/V. Com relação a  $\chi_S^{(2)} \chi_S^{(2)}$  na interface, podemos aproximar  $|\chi_S^{(2)}| \sim |\chi_V^{(2)} a|$ , onde  $a$  é a espessura da superfície ou interface (ordem de algumas dezenas de nanômetros), seu valor será da ordem de  $\sim 10^{-17} - 10^{-19}$  cm/V. No entanto, com o valor típico de  $\chi_S^{(2)} \sim 10^{-18}$  cm/V, e com feixes de laser com potência da ordem de  $\sim 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>, a geração de fótons será de  $\sim 10^4$  fótons/pulso, o que é facilmente detectável.

## 2.6 Implicações do SFG em interfaces

Na seção 2.1 foi mencionado que a susceptibilidade não-linear de segunda ordem  $\chi_{ijk}^{(2)}$  tem no máximo 27 componentes. No entanto, devido às condições de simetria, nem todas as componentes contribuem para o valor de  $\chi_{ijk}^{(2)}$ . Num meio

centrossimétrico, os valores de  $\chi_{ijk}^{(2)}$  para duas direções opostas devem ser equivalentes:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{-i-j-k}^{(2)} \quad (55)$$

Mas  $\chi_{ijk}^{(2)}$  é um tensor de terceira ordem, e uma mudança no sinal dos índices indica simplesmente uma inversão do sistema de eixos, e o fenômeno físico que  $\chi_{ijk}^{(2)}$  descreve deve mudar de sinal,

$$\chi_{ijk}^{(2)} = -\chi_{-i-j-k}^{(2)} \quad (56)$$

Para satisfazer tanto a equação ( 55) quanto a equação ( 56),  $\chi_{ijk}^{(2)}$  deve ser identicamente nulo. Ou seja, para meios centrossimétricos, SFG é proibido:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \mathbf{0} \quad (\text{meio centrossimétrico}) \quad (57)$$

A equação ( 56) é a regra de seleção para processos ópticos não-lineares de segunda ordem.<sup>25</sup> Para materiais líquidos e muitos materiais sólidos, o volume pode ser considerado como macroscopicamente aleatório ou randômico<sup>25</sup> e, portanto possuindo simetria de inversão. Na interface, entretanto, essa simetria de inversão é quebrada. Este é o motivo da espectroscopia SFG permitir obter informação de uma fina camada interfacial sem interferência do volume da amostra. Obviamente, em sólidos sem simetria de inversão no volume, a técnica de SFG não é mais intrinsecamente sensível à superfície. A equação ( 57) expressa a sensibilidade a superfícies da espectroscopia SFG.

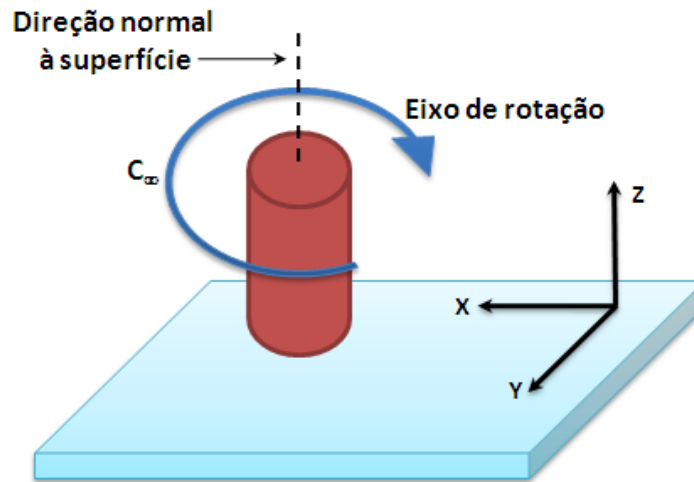


Figura 12 - Uma superfície plana simétrica em torno da direção normal à superfície

Consideremos agora uma superfície plana entre dois meios distintos, isotrópica e simétrica em torno da direção normal à superfície, possuindo assim um eixo de rotação  $C_\infty$ , conforme ilustra a Figura 12. Com esse tipo de simetria ( $C_\infty$ ), mudanças nas direções dos eixos  $x$  e  $y$  são indiferentes ( $x = -x$  e  $y = -y$ ). Mas para o eixo  $z$ , o mesmo não acontece, ou seja,  $z \neq -z$ . Para uma superfície com simetria  $C_\infty$ , as componentes não-nulas de  $\chi_{ijk}^{(2)}$  não devem ser alteradas se o sinal de  $x$  e  $y$  são trocados, mas a propriedade de  $\chi^{(2)}$  mostrada na equação ( 56) deve ainda permanecer válida. A consequência é que somente um número limitado de combinações vetoriais dos feixes incidente e saída pode satisfazer estas regras. A Tabela 1 mostra as componentes não-nulas para uma superfície isotrópica<sup>28</sup>  $C_\infty$ .

Tabela 1 - Elementos não-nulos de  $\chi_{ijk}^{(2)}$  para o caso de uma superfície isotrópica.

$\chi_{ZXX}^{(2)} = \chi_{ZYY}^{(2)}$
$\chi_{XZX}^{(2)} = \chi_{YZY}^{(2)}$
$\chi_{XXZ}^{(2)} = \chi_{YYZ}^{(2)}$
$\chi_{ZZZ}^{(2)}$

Se considerarmos a direção  $x$  paralela à superfície e contida no plano de incidência, o feixe de polarização  $p$  pode ser decomposto em componentes  $x$  e  $z$ , e o

feixe de polarização  $s$  só pode ser resolvido em uma única componente na direção  $y$ . Com a combinação específica de polarização dos feixes, é possível selecionar as componentes da susceptibilidade apropriadas. A polarização do sinal gerado de SFG é determinada pelas componentes não-nulas de  $\chi_{ijk}^{(2)}$  que geram o sinal de SFG. A

Tabela mostra todas as possíveis combinações de polarização para o caso de uma superfície com eixo de simetria  $C_\infty$ . As polarizações são escritas seguindo a ordem: sinal SFG, feixe visível, feixe infravermelho. Com relação às polarizações PSS e SPS, se os feixes de SFG e visível estiverem afastados de ressonâncias eletrônicas, elas são equivalentes.

**Tabela 2 - As possíveis combinações de polarizações e elementos de  $\chi_{ijk}^{(2)}$  que podem contribuir para o espectro SFG**

<b>Combinação de Polarização</b>	<b>Elementos de <math>\chi_{ijk}^{(2)}</math></b>
<b>PSS</b>	$\chi_{ZXX}^{(2)} = \chi_{ZY Y}^{(2)}$
<b>SPS</b>	$\chi_{XZX}^{(2)} = \chi_{YZY}^{(2)}$
<b>SSP</b>	$\chi_{XXZ}^{(2)} = \chi_{YYZ}^{(2)}$
<b>PPP</b>	$\chi_{ZZZ}^{(2)}; \chi_{ZXX}^{(2)}; \chi_{XZX}^{(2)}; \chi_{XXZ}^{(2)}$

## 2.7 Hiperpolarizabilidade de segunda ordem $\beta$ .

A susceptibilidade não-linear de segunda ordem é uma média macroscópica da polarizabilidade (ou hiperpolarizabilidade) não-linear de segunda ordem  $\beta$ . Esta pode ser definida como o termo que descreve a interação não-linear da molécula com o campo óptico, além de descrever o comportamento refrativo e absorvedor (não-linear) da molécula.<sup>26</sup> A relação entre  $\chi^{(2)}$  e  $\beta$  pode ser expressa pela equação abaixo:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{N}{\epsilon_0} \sum \langle \mathbf{R}(\Psi)\mathbf{R}(\theta)\mathbf{R}(\varphi) \rangle \beta_{\alpha\beta\gamma} \quad (58)$$

Nesta equação,  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume, e  $\mathbf{R}(\Psi)\mathbf{R}(\theta)\mathbf{R}(\varphi)$  é o produto de três matrizes de rotação que relacionam o sistema de coordenadas do laboratório e o sistema de coordenadas da molécula. O símbolo  $\langle \rangle$  representa uma média orientacional. Da mesma forma que os índices  $ijk$  se referem aos eixos  $x, y, z$  no referencial do laboratório, os índices  $\alpha\beta\gamma$  se referem aos eixos  $\xi, \eta, \zeta$  no referencial da molécula. Se o tensor  $\beta$  das moléculas é conhecido, as medidas dos elementos de  $\chi^{(2)}$  podem fornecer informações a respeito da orientação dessas moléculas.

Fazendo uso novamente da Teoria da Perturbação,<sup>27</sup> pode-se obter uma expressão para  $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ . No caso de nosso interesse, utilizaremos o processo de SFG para realizar espectroscopia vibracional de superfícies. Assim, consideraremos a frequência  $\omega_1$  ( $= \omega_{IR}$ ) sintonizável em torno de frequências de ressonâncias vibracionais da molécula ( $\omega_0$ ), e  $\omega_2$  ( $= \omega_{VIS}$ ) uma frequência fixa longe das frequências de transições eletrônicas.<sup>28</sup>

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2\hbar} \frac{M_{\alpha\beta}A_\gamma}{(\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma_q)} \quad (59)$$

onde  $\Gamma$  representa a largura da transição. Os termos  $M_{\alpha\beta}$  e  $A_\gamma$  são os momentos de transição Raman e infravermelha, respectivamente, e são dadas por:

$$M_{\alpha\beta} = \sum_s \left[ \frac{\langle \mathbf{g} | \hat{\mu}_\alpha | s \rangle \langle s | \hat{\mu}_\beta | v \rangle}{\hbar(\omega_{SF} - \omega_{sg})} - \frac{\langle \mathbf{g} | \hat{\mu}_\beta | s \rangle \langle s | \hat{\mu}_\alpha | v \rangle}{\hbar(\omega_{VIS} - \omega_{sg})} \right], \quad (60)$$

$$A_\gamma = \langle v | \hat{\mu}_\gamma | \mathbf{g} \rangle, \quad (61)$$

$\hat{\mu}$  é o operador dipolo elétrico,  $|\mathbf{g}\rangle$  é o estado fundamental,  $|v\rangle$  é o estado excitado, e  $|s\rangle$  é um outro estado qualquer.

Para mais de uma ressonância da amostra, a equação ( 62) pode ser simplificada como segue<sup>19,20,27,28</sup>:

$$\begin{aligned}\chi^{(2)} &= \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} \\ &= \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{(M_{\alpha\beta A\gamma})_q}{\omega_{IR} - \omega_q + iT_q}, = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{B_q}{\omega_{IR} - \omega_q + iT_q}\end{aligned}\quad (62)$$

onde o índice  $q$  se refere ao  $q$ -ésimo modo ressonante. Quando  $\omega_{IR}$  está longe da ressonância, a equação ( 62) representa  $\chi_{NR}^{(2)}$ , que inclui a contribuição (não-ressonante) de todas as outras ressonâncias da amostra que não seja a  $q$ -ésima.

## 2.8 Interpretação do espectro de Soma de Frequências

As ressonâncias nos espectros SFG possuem quatro características marcantes: a posição do pico ( $\omega_q$ ), a sua largura ( $\Gamma_q$ ), sua amplitude ( $B_q$ ) e a fase do sinal com relação a  $\chi_{NR}^{(2)}$ . Estas características podem fornecer informações a respeito da estrutura, interação e orientação molecular na interface. Para ocorrer a geração de um sinal SFG, há a necessidade de que as moléculas da interface sejam ativas no Infravermelho e no Raman, conforme se pode concluir da equação ( 58) e da equação ( 59).

Um simples pico ressonante pode ser expresso por

$$\chi_R^{(2)} = \frac{(M_{\alpha\beta A\gamma})}{(\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma)} = \frac{B}{(\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma)}, \quad (63)$$

Expressando essa susceptibilidade ressonante na forma complexa retangular, temos:



$$\frac{B}{(\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma)(\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma)} = \frac{B(\omega_{IR} - \omega_0 - i\Gamma)}{((\omega_{IR} - \omega_0) + \Gamma^2)} =$$

$$\frac{B(\omega_{IR} - \omega_0)}{((\omega_{IR} - \omega_0)^2 + \Gamma^2)} - i \frac{B\Gamma}{((\omega_{IR} - \omega_0)^2 + \Gamma^2)} \quad (64)$$

Na equação acima se destacam as partes real e imaginária de  $\chi_R^{(2)}$ . Em coordenadas polares,  $\chi_R^{(2)}$  pode ser escrito como

$$\chi_R^{(2)} = |\chi_R^{(2)}| e^{i\delta}, \quad (65)$$

Onde  $|\chi_R^{(2)}|$  e  $\delta$  são o módulo e a fase (mais especificamente, a mudança de fase com relação a  $\omega_{IR} \gg \omega_0$ ), respectivamente, da susceptibilidade ressonante.

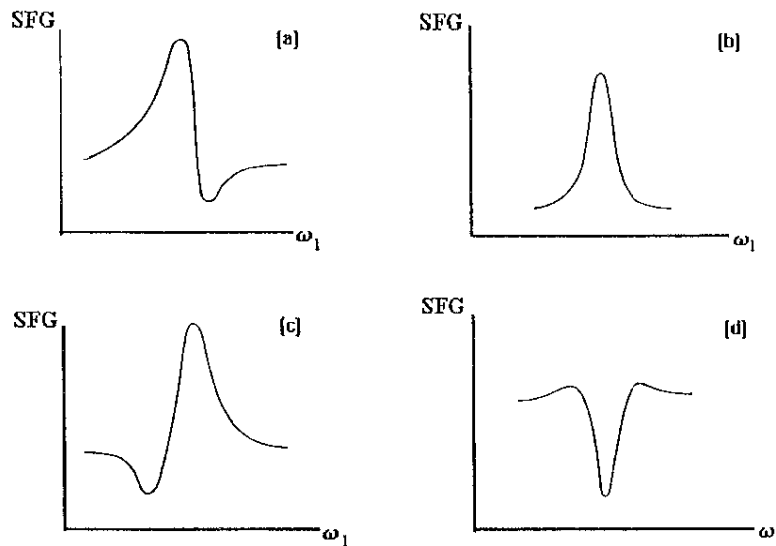


Figura 13 - Possíveis formas espectrais de uma ressonância. O sinal é proporcional a  $|\chi_{NR}^{(2)} + B/(\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma)|^2$ . Nos gráficos temos: a)  $\chi_{NR}^{(2)}$  é real e tem o mesmo sinal que B; b)  $\chi_{NR}^{(2)} \ll (B/\Gamma)$ ; c)  $\chi_{NR}^{(2)}$  é real, mas com o mesmo sinal de B; d)  $\chi_{NR}^{(2)}$  é imaginário e tem sinal oposto a  $|B/\Gamma|$ , e ainda  $|\chi_{NR}^{(2)}| \ll B/\Gamma$ .

A fase do sinal ressonante é útil na interpretação do espectro SFG, pois os vários picos vizinhos podem interferir entre si e com a susceptibilidade não-ressonante, dando origem a formas de linhas espectrais características e diferentes daquelas observadas em espectroscopia convencional (ver Figura 13). Por exemplo, tomemos a equação 58 para uma ressonância apenas. A susceptibilidade não-linear de segunda ordem pode ser expressa por

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \frac{B_q}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (66)$$

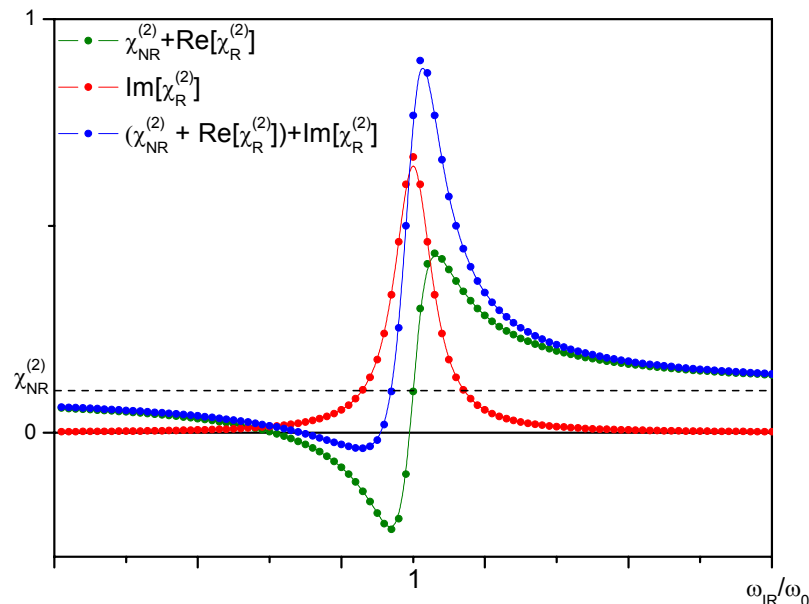


Figura 14 - Gráficos de  $\chi_{NR}^{(2)} + \text{Re}[\chi_R^{(2)}]$ , de  $\text{Im}[\chi_R^{(2)}]$ , e de  $|\chi^{(2)}|^2 = \chi_{NR}^{(2)} + \text{Re}[\chi_R^{(2)}] + \text{Im}[\chi_R^{(2)}]$  em função de  $\omega_{IR}/\omega_0$

Para um melhor entendimento, construímos os gráficos da parte real, imaginária, e da soma dos quadrados das duas partes em função da razão  $\omega_{IR}/\omega_0$  de  $\chi_S^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)}$ , e supusemos a situação do gráfico c da

Figura 13 - Possíveis formas espectrais de uma ressonância. O sinal é proporcional a  $\left| \chi_{NR}^{(2)} + \frac{B}{(\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma)^2} \right|^2$ . Nos gráficos temos: a)  $\chi_{NR}^{(2)}$  é real e tem o mesmo sinal que B; b)  $\frac{B}{\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma}$ ; c)  $\chi_{NR}^{(2)}$  é real, mas com o mesmo sinal de B; d)  $\chi_{NR}^{(2)}$  é imaginário e tem sinal oposto a  $|B/\Gamma|$ , e ainda  $\chi_{NR}^{(2)} \propto B/\Gamma$ .

13, onde  $\chi_{NR}^{(2)}$  é real e com sinal oposto a  $\chi_R^{(2)}$ . Os gráficos estão mostrados na figura 14. Como pode ser visto, a parte imaginária  $\chi_R^{(2)}$  é simétrica (função par), mas a parte real de  $\chi_R^{(2)}$  é assimétrica (função ímpar) e deslocada do eixo  $x$  por causa de  $\chi_{NR}^{(2)}$ . Como visto anteriormente, o sinal SFG é proporcional ao módulo quadrado de  $\chi_S^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)}$ . Como  $\chi_{NR}^{(2)}$  é aproximadamente constante, a forma de linha espectral do sinal SFG é determinada principalmente pelo sinal de  $\chi_{NR}^{(2)}$ . Da figura 14, podemos notar a origem da assimetria do pico de SFG através do quadrado do gráfico azul.

Uma parte deste trabalho realizado com SFG foi focalizado nos modos vibracionais CH de cadeias alquila  $(CH_2)_n-CH_3$ . A figura 15 ilustra alguns desses modos. As setas representam a direção do deslocamento interno dos estiramentos C-H. Algumas das frequências de ressonância desses modos estão mostradas na Tabela 3.

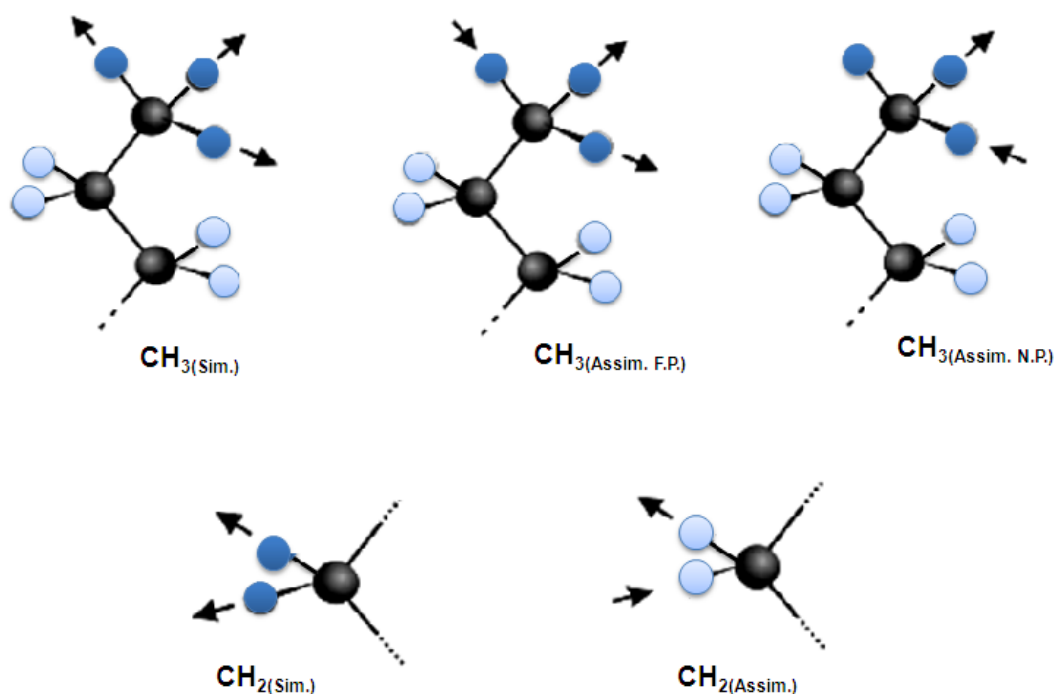


Figura 15 - Modos vibracionais do metil e do metileno. Os índices *np* e *fp* significam *no plano* e *fora do plano*, respectivamente, onde o plano é definido pelas ligações C-C. Por simplicidade, somente o deslocamento dos átomos de hidrogênio são mostrados<sup>28</sup>.

Tabela 3 - Atribuições dos modos estiramentos dos grupos C-H observados por SFG<sup>29,30,31,32</sup>.

<b>Modo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>CH<sub>3</sub>(sim.)</b>	<b>Estiramento simétrico do CH<sub>3</sub></b>	<b>~2878</b>
<b>CH<sub>3</sub>(sim., FR)</b>	<b>Estiramento simétrico do CH<sub>3</sub> (ressonância de Fermi)</b>	<b>~2945</b>
<b>CH<sub>2</sub>(assim., np)</b>	<b>Estiramento anti-simétrico no plano</b>	<b>~2962</b>
<b>CH<sub>2</sub>(assim., fp)</b>	<b>Estiramento anti-simétrico fora do plano</b>	<b>~2952</b>
<b>CH<sub>2</sub>(sim.)</b>	<b>Estiramento simétrico do CH<sub>2</sub></b>	<b>~2846</b>
<b>CH<sub>2</sub>(sim., FR)</b>	<b>Estiramento simétrico do CH<sub>2</sub> (ressonância de Fermi)</b>	<b>~2890</b>
<b>CH<sub>2</sub>(assim.)</b>	<b>Estiramento anti-simétrico do CH<sub>2</sub></b>	<b>~2915</b>

De acordo com o empacotamento das moléculas, e considerando as condições de simetria da amostra, tem-se uma determinada configuração de picos referentes aos modos CH. Isto é aproveitado para fornecer informação sobre a cadeia principal de moléculas anfífilas.

Para os filmes de Langmuir a concentração relativa dos defeitos *gauche* de cada monocamada é calculada pela razão das amplitudes (normalizadas pelas suas larguras) dos estiramentos CH<sub>2</sub> simétrico e CH<sub>3</sub> simétrico da cadeia alquila. Pode-se notar em todos os espectros as ressonâncias relativamente estreitas dos grupos CH

da cadeia alquila da ODA. Desses picos, relativo ao estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , característico da presença de defeitos *gauche* na cadeia também é sempre bem menor que os outros picos devidos ao grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) terminal da cadeia. Isso indica que as cadeias alquila estão bem estendidas, na sua maioria com a conformação *all trans*, levando a um bom ordenamento orientacional dos grupos metila e uma pequena contribuição dos grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ).

### 3. FILMES DE LANGMUIR

Em 1770, Benjamin Franklin espalhou óleo sobre a superfície de um lago, formando um filme fino com uma espessura de aproximadamente 100 moléculas. Um século depois, Lord Rayleigh e seus colaboradores conseguiram publicar na revista *Nature*, o primeiro trabalho sobre filmes finos na superfície da água utilizando barreiras móveis, sendo este experimento desenvolvido inicialmente por Agnes Pockels. Em 1910 ocorreu a comprovação científica por Irving Langmuir (1881-1957): neste ano ele conseguiu demonstrar os conceitos e os fenômenos de formação de filmes finos monomoleculares na superfície aquosa. Em 1932, Langmuir foi laureado com o Prêmio Nobel de Química pelos elevados avanços nesta pesquisa.

De uma forma sucinta, um filme de Langmuir consiste de uma monocamada de material anfifílico ou anfipática (molécula com uma cabeça polar, hidrofílico e a cauda apolar, hidrofóbica). As moléculas estão dispostas na interface entre o ar e um líquido (subfase – normalmente água, mas podem também ser hidrocarbonetos ou mercúrio)<sup>33</sup> e devem ser insolúveis na subfase. Os exemplos mais comuns de moléculas anfifílicas são os sabões (sais de ácidos graxos) e os fosfolipídios. Estes compostos são denominados de surfactantes.

É fundamental o equilíbrio entre a parte polar e apolar das moléculas que constituirão o filme. Nos casos em que cauda hidrofóbica seja muito pequeno em relação a cabeça polar, ou em que o grupo polar seja muito forte, o material pode se dissolver na água de tal forma que ocorra um comprometimento da estabilidade do filme.

Para a formação de um filme de Langmuir é fundamental que um pequeno volume contendo a solução do composto em solvente volátil e imiscível com a água (como por exemplo, clorofórmio) seja espalhado por toda a superfície da subfase contida em recipiente de material inerte, normalmente de Teflon<sup>®</sup>, denominado de Cuba de Langmuir. A figura 16 ilustra um esquema do aparato experimental geral de uma Cuba de Langmuir.<sup>33</sup>

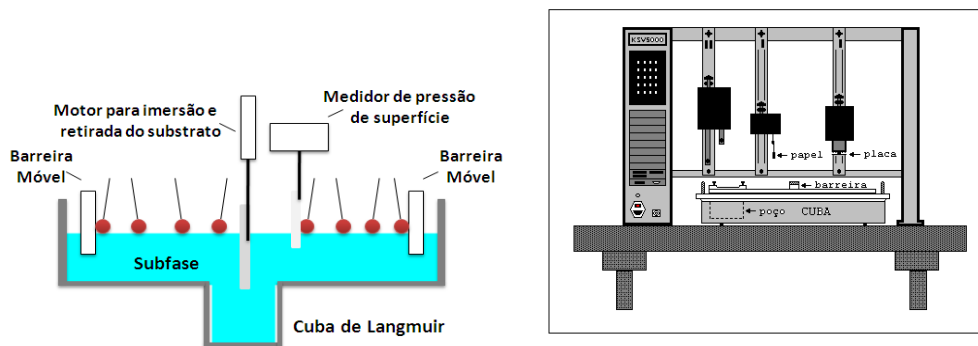
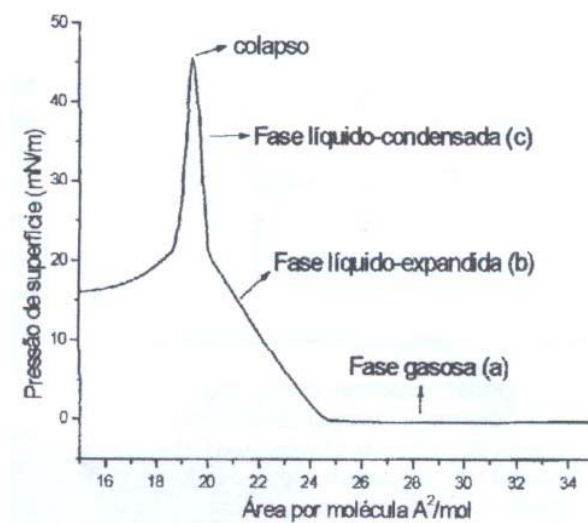


Figura 16 - Esquema geral da Cuba de Langmuir<sup>34</sup>.

As Cubas de Langmuir possuem barreiras móveis, também fabricadas de Teflon<sup>®</sup>, com controle eletrônico do posicionamento e da velocidade de compressão, além de medidores de pressão e potencial de superfície. A pressão de superfície ( $\pi$ ) é definida como a diferença de tensão superficial entre uma subfase com água pura ( $\gamma_0$ ) e uma subfase com o filme ( $\gamma$ ), ou seja,  $\pi = \gamma_0 - \gamma$ . Esta pressão pode ser obtida através da força por unidade de comprimento sobre uma barreira fixa, através de uma eletrobalança, ou medindo-se as tensões superficiais pelo método de Wilhelmy, como mais usual nas cubas comerciais. A pressão mínima medida é zero, e a máxima pode se aproximar da tensão superficial, aproximadamente 73 mN/m (água pura a 25°C)<sup>33</sup>.

A compressão do filme, através de barreiras móveis, força a orientação das moléculas de modo que seus eixos tendem a estar perpendiculares à superfícies da água. Durante a compressão do filme, normalmente podem ser observadas três fases, conforme ilustrado na figura 17. Estas três fases são: i) gasosa, nesta fase as moléculas estão tão dispersas na superfície da água e não interagem significativamente entre si; ii) líquida, quando as moléculas apresentam uma maior interação mútua, e iii) condensada, na qual as moléculas estão dispostas e organizadas formando um filme denso e compactado, eventualmente com ordenamento cristalino bidimensional.

Um filme sem compressão é semelhante a um gás bidimensional, pois as moléculas estão dispersas e não há uma interação entre si. Este estágio inicial é denominado de fase gasosa, e com uma posterior compressão (diminuição da área ocupada pela monocamada) atinge-se a fase líquida expandida, na qual as moléculas estão mais próximas e iniciam uma interação. Compressões adicionais forçam as moléculas a formar um arranjo regular, em um filme condensado (fase líquido-condensada), e posteriormente, se o filme é comprimido atinge-se a desestruturação da monocamada, denominada por colapso. O ácido esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ) é um típico exemplo de uma molécula modelo, pois as fases do filme podem ser relacionadas a regiões da isoterma de pressão de superfície, ou seja, a pressão ( $\pi$ ) versus área ocupada pelo filme (medidas em  $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ ). Desta forma, a relação entre isoterma de pressão e as fases do filme para o ácido esteárico<sup>35</sup> também está ilustrada na figura 17.



**Figura 17 - Isoterma ( $\pi$ -A) ideal do ácido esteárico**

As isotermas podem ser modificadas com a alteração da constituição da subfase, como diferentes pHs ou força iônica, consequentemente modificando o empacotamento das moléculas.

Vale a pena ressaltar a importância da velocidade com que as moléculas são comprimidas (fechamento das barreiras da Cuba de Langmuir), pois o tempo é fundamental para que as moléculas que estão na superfície da água se reorganizem e formem um empacotamento próximo da situação de equilíbrio termodinâmico. Repetindo-se ciclos de compressão e descompressão das moléculas (as barreiras



da Cuba de Langmuir são “fechadas e abertas”) na superfície da água, obtêm-se curvas de histerese. O estudo da estabilidade dos filmes é realizado pela observação da área por molécula de um filme comprimido a uma determinada pressão, normalmente na fase líquido-expandida, em função do tempo. Em filmes estáveis as variações nas áreas são mínimas no decorrer do tempo.

Os filmes ultrafinos com alta organização molecular e estabilidade (por exemplo, LB) e com diversas aplicações, como a fabricação de dispositivos ópticos<sup>36,37</sup>, dispositivos foto/eletroluminescentes e “língua eletrônica”<sup>38</sup>. A adsorção de proteínas a filmes nano-organizados é útil porque a imobilização protéica ocorre sem que sua bioatividade seja sacrificada. Por isso, tais metodologias são ferramentas para fabricação de biossensores e para estudos básicos sobre as interações proteína-matriz<sup>39-48</sup>. De fato, tais filmes têm sido usados na detecção de pesticidas<sup>49</sup>, na fabricação de superfícies eletródicas enzimáticas<sup>50</sup>, e em sensores aptos a identificar interações antígeno-anticorpo<sup>51-54</sup>, e também em estudos básicos de atividade catalítica de enzimas imobilizadas<sup>55-59</sup>. Isso é útil tanto na investigação de sistemas biomiméticos<sup>38</sup>, como no uso desses sistemas em biorreatores<sup>38</sup> e em biossensores<sup>55-58</sup>.

### 3.1 Físico-Química dos Filmes de Langmuir

Nesta seção serão abordados os aspectos físico-químicos relacionados à formação dos filmes de Langmuir. Durante a formação da monocamada, as moléculas orgânicas que estão presentes na interface (líquido/gás – líquido/líquido), tendem a orientar-se de tal forma a minimizar a energia livre.

A interface é a região ao longo do contorno entre dois meios que possui a transição de composição e propriedade entre duas regiões volumétricas (*bulks*). Ela possui propriedades distintas em comparação com os meios que a circundam. Se as moléculas que constituem esta região forem eletricamente neutras, as forças de interação entre estas moléculas serão de curto alcance, e assim a interface será de apenas um ou no máximo dois diâmetros moleculares. A presença das forças

Coulombianas pode aumentar esta região de transição, que é denominada então de dupla camada elétrica (veja seção 3.3).

As forças resultantes que são aplicadas sobre as moléculas em toda a interface por unidade de comprimento perpendicular à força é denominado de tensão superficial,  $\gamma$ . No equilíbrio termodinâmico, a tensão superficial, para uma interface perfeitamente plana, pode ser escrita como:

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} \quad (67)$$

F e G são respectivamente as energias livres de Helmholtz e Gibbs. Estas equações podem ser obtidas estendendo o conceito de pressão em um sistema tridimensional para um bidimensional.

O conceito de excesso é altamente conhecido ao se tratar de termodinâmica. Desta forma, é possível assumir que são constantes as variáveis termodinâmicas extensíveis para os dois meios fora da superfície imaginária em que os separam, e as quantidades em excesso são atribuídas à superfície.

Adotando o sistema constituído por um líquido de uma substância pura em equilíbrio em conjunto com seu vapor saturado, temos que a tensão superficial corresponde exatamente ao excesso da energia livre de Helmholtz por unidade de área.

$$\gamma = \frac{F^S}{A} \quad (68)$$

Se a temperatura permanecer constante, a tensão superficial relacionada a uma interface também permanece constante. Em geral, temos que  $\gamma$  é inversamente proporcional a temperatura<sup>59</sup>.

## 3.2 Fases das monocamadas

À medida que a monocamada é comprimida na superfície da água, esta vai transformando em diversas fases. As mudanças de fase podem ser identificadas através do monitoramento da pressão de superfície  $\pi$  que é o equivalente bidimensional da isoterma pressão x volume para meios materiais. Em situações que há filmes monomoleculares, a isoterma é obtida através da observação das variações na pressão de superfície em função da área ocupada por cada molécula constituinte do filme. A análise da isoterma é muito importante no estudo das fases de filmes monomoleculares. Através dela é possível identificar as fases bem como as transições presente entre elas.

A figura 18 ilustra um exemplo de uma isoterma ideal. Nesta isoterma as fases e as transições entre elas estão muito bem definidas. A região “G” representa a fase gasosa; neste estado as moléculas na interface estão bem afastadas uma das outras, logo a força de interação entre elas é muito pequena, resultando numa pressão superficial muito baixa.

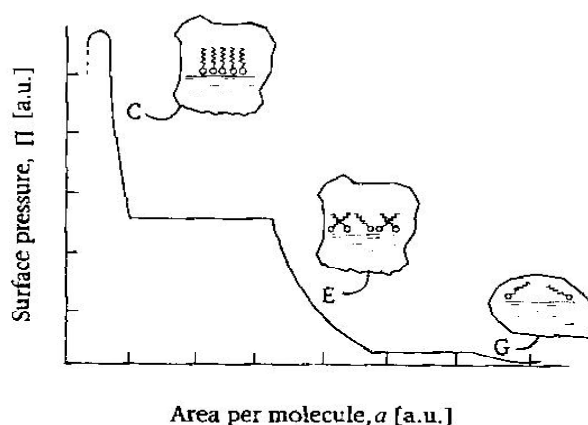


Figura 18 - Isoterma ideal com as transições de fases<sup>59</sup>

Conforme a área por molécula vai sendo reduzida, as cadeias hidrofóbicas (hidrocarbonetos) iniciam uma interação e o estado líquido será alcançado. Com o estado líquido formado, esta etapa é denominada de fase líquida expandida, sendo reconhecida por “LE”. Nesta fase, as cadeias de hidrocarbonetos estão desordenadas (com a presença de defeitos *gauche*) e orientadas com larga distribuição de orientações ao redor da direção perpendicular a superfície.

Continuando a diminuir a área por molécula, a fase condensada é atingida “LC” (também pode ser denominada por líquido condensada). Na fase condensada, as moléculas estão altamente empacotadas e as cadeias de hidrocarbonetos estão

ordenadas, com poucos defeitos *gauche* e mais alinhadas e apontando sua cauda hidrofóbica para o ar, mas ainda não há um ordenamento cristalino em todo o seu plano. Em alguns filmes é possível obter diversas fases cristalinas a elevadas pressões superficiais.

Quando o filme está altamente compactado na fase condensada e caso a compressão não seja interrompida, ocorrerá o colapso do filme, representado na figura 17 por “C”. Para o colapso ocorrer, há uma dependência de vários fatores, como por exemplo: taxa de compressão e a posição da ponta de prova de pressão superficial. Na medida em que o colapso acontece, o filme deixa de ser uma monocamada para se tornar um filme de multicamadas.

A seguir será apresentada uma breve descrição das propriedades termodinâmicas associadas às transições de fases das monocamadas.

### 3.2.1 Gás – Líquido Expandido

Utilizando a teoria cinética convencional, o comportamento de monocamadas gasosas pode ser modelado através de uma variação bidimensional da teoria cinética dos gases. Assim, para cada grau de liberdade as moléculas se movimentam com energia cinética média de  $1/2K_B T$ . Portanto, isto conduz a seguinte equação das monocamadas gasosas ideais:

$$\pi A = K_B T \quad (69)$$

Na equação acima temos que  $A$  é a área por molécula,  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

As medidas experimentais realizadas para várias moléculas de cadeia longa corroboram as previsões da equação 65.<sup>59</sup>

À medida que forçamos a aproximação das moléculas a fase líquido-expandida começa a se formar. Normalmente o surgimento desta fase, é acompanhado por uma região de pressão constante onde as duas fases coexistem.

Em algumas situações esta transição ocorre gradativamente, podendo ser interpretado de maneira semelhante ao que ocorre com um gás ao ser comprimido acima da temperatura crítica (temperatura em que o volume específico molar das fases líquida e gasosa são iguais)<sup>59</sup>.

### 3.2.2 Líquido Expandida – Líquido Condensada

De forma semelhante à transição G-LE, em que temos uma região de pressão constante, na transição LE-LC um platô pode ser observado. Estas regiões de pressão constante são típicas de transições termodinâmicas de primeira ordem.

No entanto, é possível encontrar isotermas em que não se encontram este platô na transição LE-LC. A ausência deste induz a especulações envolvendo transições termodinâmicas de ordem superior. Entretanto, há uma grande possibilidade que a inexistência destas regiões de pressão constante seja devido à presença de impurezas no filme.<sup>59</sup>

Esta transição pode ser extremamente afetada pelo tamanho da cadeia carbônica e pela temperatura. Estes efeitos podem ser entendidos através das forças intermoleculares que atuam nas monocamadas. Conforme ocorra uma diminuição do tamanho da cauda de hidrocarbonetos, a força de van der Waals também diminui, resultando em um ponto de fusão mais baixo.

Uma das fases é favorecida pela variação da temperatura. Por exemplo, se ocorrer uma diminuição da temperatura, o grau de agitação térmica também diminui favorecendo o estado condensado. Assim, ao comparar os dois efeitos, é possível afirmar que a remoção de um grupo metileno da molécula equivale a elevar de 5-10K a temperatura, conforme ilustra a figura 19.

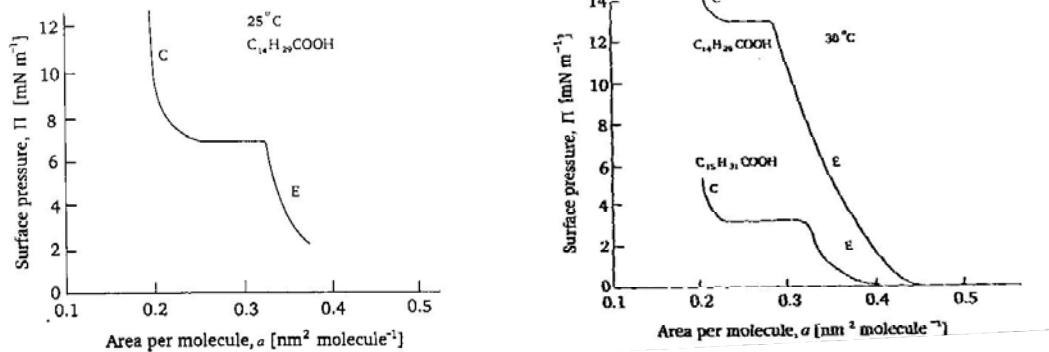


Figura 19 - Ilustração das isotermas com a remoção de um grupo metileno<sup>59</sup>

Diversos modelos teóricos foram propostos a estudar transições de fase para sistemas bidimensionais. Ao adotar que as forças de van der Waals entre as cadeias são as responsáveis pelas transições de fase, a energia interna das moléculas pode ser expressa como:

$$U = E_{\text{intra}} + E_{\text{disp}} + \pi a \quad (70)$$

$E_{\text{intra}}$  é a energia da cadeia carbônica para uma dada conformação e  $E_{\text{disp}}$  é a energia proveniente da interação de van der Waals da cadeia com as suas vizinhanças. Este modelo reproduz qualitativamente os resultados experimentais.<sup>59</sup>

### 3.2.3 Gás-Líquido Condensado

De maneira semelhante ao que ocorre para o *bulk*, o aumento da cadeia carbônica ou uma diminuição da temperatura pode suprimir a fase líquida expandida, de tal modo que o gás transforme-se diretamente para o estado condensado.

Durante esta transição pode ocorrer à presença de pequenos platôs, indicando a presença de mesofases. As mesofases são o análogo bidimensional para as fases dos cristais líquido, com diversas orientações médias das cadeias

hidrofóbicas ou ordenamento posicional das moléculas no filme. A figura 20 ilustra um exemplo da presença de mesofases<sup>59</sup>.

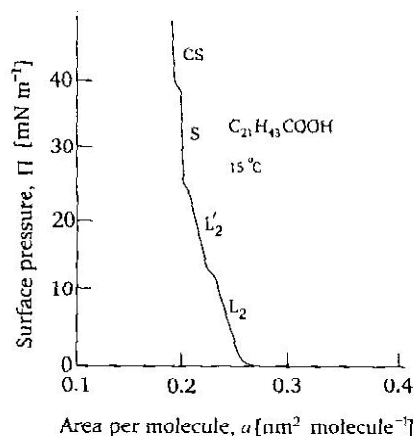


Figura 20 - Isoterma com a presença de mesofases<sup>59</sup>

### 3.3 Monocamadas Ionizadas

Até este momento, foram mencionadas as propriedades das monocamadas sem considerar a ionização do grupo polar. Um importante fator importante são as propriedades das monocamadas e a ionização do grupo polar e que pode não apenas alterar as propriedades elétricas, mas também as propriedades estruturais do filme. A parte hidrofílica das moléculas anfifílicas pode se encontrar neutra ou ionizada, e essa ionização geralmente pode depender do pH das subfases nas proximidades do grupo polar. Em uma solução, se metade das moléculas estão ionizadas, temos que o pH corresponde ao  $pK_a$  dessas moléculas, no caso de grupos ácidos e  $pK_b$ , para os básicos. A ionização aumenta para valores de  $pH_s$  acima de  $pK_a$  (no caso de ácidos) ou abaixo de  $pK_b$  (no caso das bases).

O potencial elétrico resultante dessa ionização vai modificar o potencial da superfície medido, de modo que podemos reescrever o potencial de superfície como:

$$\Delta V = \eta\mu_{\perp} + \Psi_0 \quad (71)$$

Onde  $\Psi_0$  é a diferença de potencial entre o grupo polar e o *bulk* da subfase.

A descrição exata da variação de  $\Psi$  com a distância a monocamada é bastante complexa. Um modelo simplificado, baseado na teoria clássica, é o modelo de Gouy-Chapman. Assumindo que a monocamada esteja negativamente carregada devido à ionização do grupo polar na interface água/ar ( $x=0$ ), os íons positivos e negativos presentes na subfase estarão distribuídos de forma a neutralizar o sistema. Essa distribuição será governada pela estatística de Boltzmann. A distribuição dos íons na subfase acarretará numa variação de  $\Psi$  de um valor máximo,  $\Psi_0$ , na superfície até zero em uma determinada região no *bulk* da subfase. A distância sobre a qual  $\Psi$  varia é conhecida como camada difusa ou dupla camada elétrica,  $x = 0$  a  $x = L$ .

As cargas associadas à monocamada ionizada são blindadas por contra-íons (*counterions*) presentes (ou adicionados) na subfase aquosa. A distância sobre a qual ocorre esta blindagem (*screening*) está intimamente relacionado com a concentração de íons na subfase.

A parte hidrofílica das moléculas anfifílicas pode se encontrar neutra ou ionizada, o que em geral pode depender do pH da subfase nas proximidades do grupo polar. O pH para o qual metade destas moléculas estão ionizadas em uma solução é conhecido como o  $pK_a$ , no caso de grupos ácidos e  $pK_b$ , para os básicos. A ionização aumenta para os valores de pHs acima de  $pK_a$  (no caso de ácidos) ou abaixo de  $pK_b$  (no caso de bases).

As cargas associadas à monocamada ionizada são blindadas por contra-íons (*counterions*) presentes (ou adicionados) na subfase aquosa. A distância sobre a qual ocorre esta blindagem (*screening*) está intimamente relacionada com a concentração de íons na subfase.

Em um dado ponto da subfase, de potencial  $\Psi$ , a energia potencial para um íon sobre a influência deste potencial é dada por  $ze\Psi$ , onde  $z$  é a valência do íon e  $e$  a carga do elétron. Como a distribuição dos íons é governada pela distribuição de Boltzmann, temos que a concentração de íons para um eletrólito simétrico (mesma valência,  $z$ , para íons positivos e negativos) será:

$$\begin{aligned} n^- &= n_0 e^{ze\Psi/k_B T} \\ n^+ &= n_0 e^{-ze\Psi/k_B T} \end{aligned} \quad (72)$$



onde,  $n_0$  é a concentração em  $x = 0$ . Para pontos afastados da interface o sistema deve ser eletricamente neutro portanto  $n^+ = n^-$ . Em regiões próximas da interface haverá um excesso de cargas positivas de modo a neutralizar a carga presente na monocamada. A densidade de carga em um determinado ponto na subfase pode ser escrito como:

$$\rho = ze(n^+ + n^-) = -2n_0ze \cdot \sinh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \quad (73)$$

A integral de  $\rho$  sobre todo o espaço fornece a carga em excesso na solução, por unidade de área. Essa carga em excesso terá a mesma magnitude da carga da monocamada com sinal contrário.

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho dx \quad (74)$$

A equação de Poisson diz que  $\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon}$ . Substituindo a equação (73) na Equação de Poisson, temos:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{8\pi n_0 ze}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \quad (75)$$

Diversas soluções foram propostas para a equação (74). apresentaremos aqui o tratamento dado por Debye e Hückel, que consiste na linearização dos termos exponenciais. Se  $\frac{ze\Psi}{k_B T} \ll 1$  a equação (75) pode ser reescrita (considerando apenas os primeiros termos na expansão das exponenciais):

$$\nabla^2 \Psi = \frac{8\pi n_0 z^2 \Psi}{\epsilon k_B T} = \kappa^2 \Psi \quad (76)$$

A equação ( 76) é conhecida como equação Debye-Hückel. Quando íons de várias valências estão envolvidos, temos:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i n_i z_i^2$$

Para o caso de plano carregado temos que  $\nabla^2 \Psi$  pode ser escrito como  $\frac{d^2 \Psi}{dx^2}$  (sendo x a direção perpendicular a superfície). Definindo, temos:

$$y_0 = \frac{ze\Psi_0}{k_B T} \quad e \quad y = \frac{ze\Psi}{k_B T} \quad (77)$$

Reescrevendo a equação de Poisson em termo de  $y_0$  e  $y$ , obtemos:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \kappa^2 \sinh(y) \quad (78)$$

Resolvendo e aplicando as equações de contorno para  $x = 0$ ,  $y_0 = y$  e  $x = \infty$ ,  $y = 0$ , temos:

$$e^{y/2} = \frac{e^{y_0/2} + 1 + (e^{y_0/2} - 1)e^{-\kappa x}}{e^{y_0/2} + 1 - (e^{y_0/2} - 1)e^{-\kappa x}}$$

Para o caso em que  $y_0 \ll 1$  (íons monovalentes a temperatura ambiente e pequena ionização), a equação ( 77), se reduz a:

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa x} \quad (79)$$

Quando  $x = 1/\kappa$ , temos que o potencial é  $1/e \Psi_0$ , esta região é considerada como o centro de ação de cargas. O plano  $x = 1/\kappa$  define a espessura da dupla camada elétrica.

Para o caso em que  $y_0 \gg 1$  e  $x \gg 1/\kappa$ , a equação ( 77) se resume em:

$$\psi = \frac{4k_B T}{ze} e^{-\kappa x}$$

É importante ressaltar que todo o tratamento aqui apresentado é válido apenas para eletrólitos simétricos e que as reduções da equação ( 77) são validas apenas para íons monovalentes.

Uma das principais consequências da ionização da monocamada é a alteração do pH da superfície. Para monocamadas ionizadas o pH da superfície é diferente do pH do volume conforme a equação ( 79):

$$pH_s = pH_b + \left(\frac{e\psi_0}{2.3k_B T}\right) \quad (80)$$

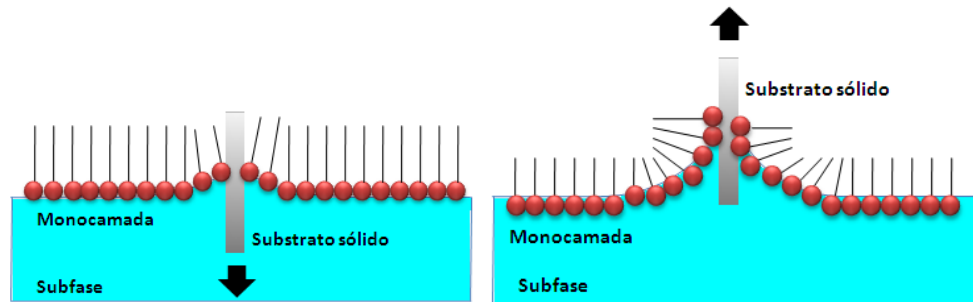
Onde,  $pH_s$  e  $pH_b$  são respectivamente os pH da superfície e do *bulk*. O pH da superfície será sempre superior ao pH da subfase quando se trata de uma monocamada positivamente carregada. No caso de uma superfície negativamente carregada temos que o inverso irá ocorrer, ou seja, o pH da subfase será sempre superior ao da superfície. Por outro lado, sabe-se que a partir da comparação entre o  $pK_a$  (ou  $pK_b$ ) para uma dada ionização, com o  $pH_s$  podemos calcular o grau de ionização da monocamada de acordo com a equação:

$$pK_a = pH_s - \log\left(\frac{s}{1-s}\right) \quad (81)$$

### 3.4 Filmes de Langmuir-Blodgett

Em 1930, Katherine Blodgett (1898-1979), em colaboração com Irving Langmuir, desenvolveu os primeiros trabalhos de transferência dos filmes monomoleculares da superfície da água (filmes de Langmuir), para a superfície de suportes sólidos. Assim que o filme de Langmuir adquira certo grau de compactação, ele pode ser transferido para suportes sólidos através da emersão e imersão vertical desses suportes na subfase aquosa contendo a monocamada. Em cada imersão ou emersão, uma monocamada é transferida ao substrato (ver Fig. 21) de tal forma que se tenha um filme com número de camadas e espessura controlados. Os filmes LB têm, portanto, alta organização em nível molecular, e sua

caracterização pode ser feita através de várias técnicas incluindo técnicas espectroscópicas e ópticas. Além disso, sua massa, usualmente na ordem de nanogramas, pode ser estimada por microgravimetria através da técnica da microbalança a cristal de quartzo.



**Figura 21 - Processo de formação do filme Langmuir-Blodgett (LB). A primeira ilustração representa a imersão do substrato sólido. A segunda ilustração representa a emersão do substrato sólido com a presença da monocamada**





## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Espectrômetro SFG

Para a obtenção de espectro de SFG foi utilizado um espectrômetro da EKSPLA cujo arranjo experimental está ilustrado na Figura 22. Neste espectrômetro um laser pulsado (duração do pulso  $\sim 30$  ps) de Nd<sup>3+</sup>:YAG emite luz de comprimento de onda  $\lambda = 1064$  nm e excita uma Unidade Geradora de Harmônicos (HGU). Essa unidade produz feixes de 2º harmônico a  $\lambda = 532$  nm (visível) e de 3º harmônico a  $\lambda = 355$  nm (UV), além de permitir um sinal de saída no fundamental (1064 nm). Este fundamental e o UV excitam um Oscilador/Amplificador Paramétrico Óptico (OPO/OPA), responsável pela geração do feixe infravermelho (IR) sintonizável que incidirá na amostra ( $\lambda_{IR}$ ). O feixe no visível ( $\lambda_{VIS} = 532$  nm) será o outro feixe incidente na amostra.

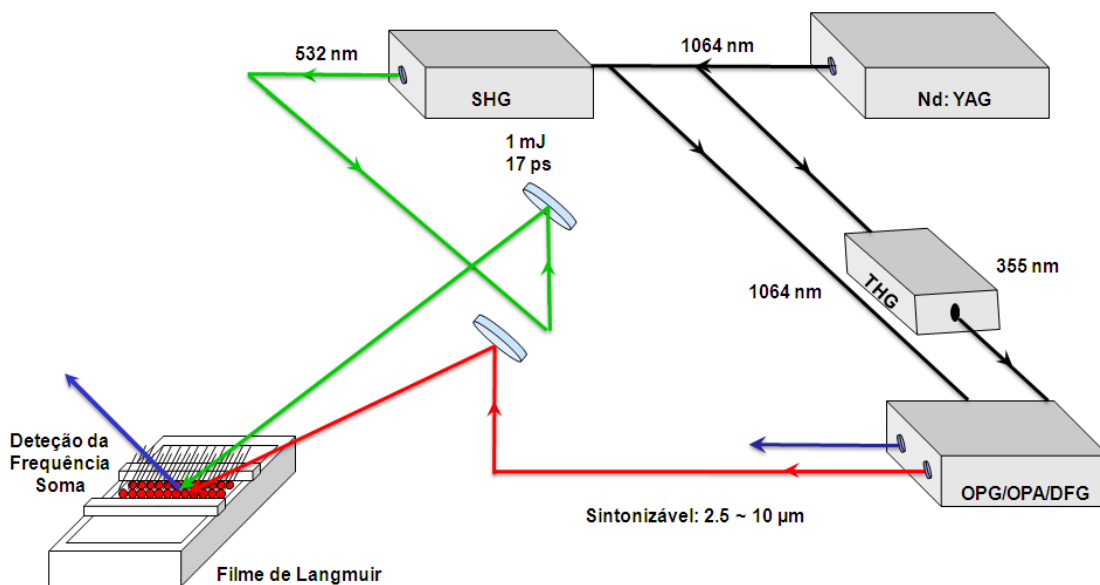


Figura 22 - Esquema simplificado de um espectrômetro SFG típico.

O OPO/OPA pode então gerar luz IR numa faixa 2300~10000 nm através de um estágio Gerador de Diferença de Frequências (*DFG*). O IR gerado pode variar num intervalo pré-determinado conforme a faixa de varredura que se deseja estudar. Portanto, o sinal de Soma de Frequências varia conforme a combinação dos feixes  $\omega_{IR}$  do OPA e do feixe  $\omega_{VIS}$  da HGU (no intervalo de ~ 440 a 510 nm). O sinal SFG é então detectado por um conjunto monocromador/fotomultiplicadora e, através de um *software* em LABVIEW e sistema de aquisição de dados, estes são coletados num PC. Todo o aparato (espectrômetro e Cuba de Langmuir) é montado em uma mesa óptica com sistema de isolamento pneumático de vibrações, a fim de evitar que vibrações externas interfiram no momento dos experimentos. As figuras 23, 24 e 25 são fotos do Laboratório de Espectroscopia Não-linear de Interfaces – LENI, mostrando o espectrômetro de SFG utilizado para a obtenção dos espectros. A figura 22 ilustra o laser pulsado de Nd<sup>+3</sup>:YAG, a Unidade Geradora de Harmônicos, e o OPO/OPA. As figuras 23, e 24 ilustram respectivamente, a cuba de Langmuir acoplada ao espectrômetro SFG (no detalhe temos as radiações visível, infravermelho e soma) e a caracterização de um filme Langmuir-Blodgett no espectrômetro SFG.

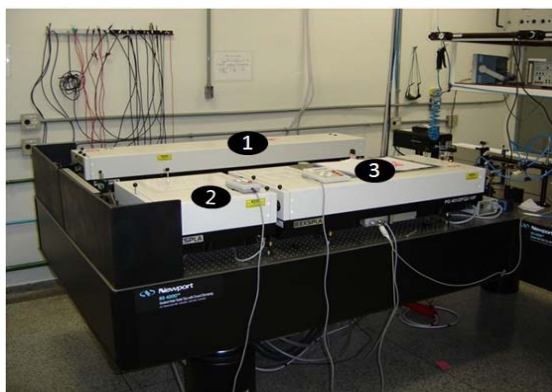
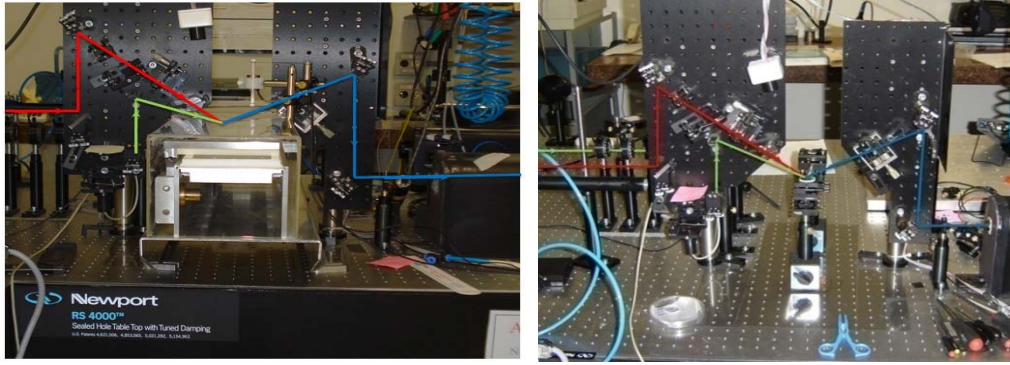


Figura 23 - (1) Laser pulsado de Nd<sup>+3</sup>:YAG, (2) Unidade Geradora de Harmônicos e (3) OPO/OPA.





**Figuras 24 e 25 - Cuba de Langmuir acoplada ao espectrômetro SFG (esquerda). Caracterização do filme de Langmuir-Blodgett da ODA utilizando a espectroscopia SFG (direita)**

Os ângulos de incidência dos feixes de entrada em relação aos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett foram  $\phi_{VIS} \cong 61,4^\circ$ ,  $\phi_{IR} \cong 54,8^\circ$ . Assim, pela relação de casamento de fase, temos  $k_{SFG} = k_{VIS} + k_{IR}$  ou,  $0k_{SFG}\sin\phi_{SFG} = k_{VIS}\sin\phi_{VIS} + k_{IR}\sin\phi_{IR}$ , resultando num sinal de soma de frequências com ângulo  $\phi_{SOMA} \cong 60,5^\circ$ . O ponto da superposição dos feixes (visível e infravermelho) sobre as amostras apresentaram uma área de aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$ , e a combinação de polarização utilizada em todas as medidas foram a *SSP* ou *SPS*, para os feixes SFG, visível e infravermelho, respectivamente.

## 4.2 Sistema de Aquisição de dados para a formação dos filmes de Langmuir

Uma cuba de Langmuir foi adaptada e acoplada ao espectrômetro SFG para viabilizar medidas *in situ*. O sistema eletrônico (controle de posicionamento das barreiras e sistema de medição de superfície) foi realizado com o *software LabView 7.1*. Foi utilizado um motor de passo para a movimentação das barreiras. O circuito eletrônico do controle do motor de passo foi comprado da indústria nacional *Photon*. A partir do momento em que o chaveamento é acionado, este alimenta o motor, sendo possível comandar de duas maneiras: manualmente, pressionando um botão (localizado no controle) que movimenta as barreiras em uma velocidade maior ou

através de sinais que são enviados pelo *software*. Para o funcionamento das barreiras através do software foi necessário utilizar uma placa de aquisição de dados (*National Instruments*) para enviar pulsos ao controlador do motor de passo, que assim permitiu a comunicação com o computador.

Foi adotado o sensor LVDT-200 (*Linear Variable Differential Transformer*, Omega Engeneering, EUA) para medir a pressão superficial dos filmes de Langmuir. O funcionamento do sensor consiste basicamente em medir a variação da tensão superficial, através da variação da força sobre uma placa de papel de filtro que está parcialmente submersa na subfase aquosa (placa de *Wilhelmy*). Essa placa está ligada ao núcleo do LVDT que por sua vez está conectado a uma mola (lâmina metálica que flexiona). Desta forma, as variações da tensão superficial induzem o núcleo do LVDT a se mover, causando um sinal (AC) em sua saída proporcional à variação da tensão superficial da interface água/ar.

A detecção do sinal emitido e a alimentação do sensor foram realizados através de um amplificador *lock-in*: a alimentação do LVDT foi de 5  $V_{rms}$  e frequência de 2,5 kHz, conforme a recomendação do fabricante. O sinal de saída do LVDT é coletado e amplificado pelo *lock-in* que fornece um sinal DC para a placa de aquisição de dados.

### 4.3. Materiais e métodos

#### 4.3.1 Preparação dos filmes de Langmuir de Ácido Esteárico e de Octadecilamina

Investigações iniciais dos filmes de Langmuir do ácido esteárico ( $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ , *Aldrich* - pureza  $\geq 99\%$ ) e da octadecilamina (ODA,  $CH_3(CH_2)_{17}NH_2$  *Aldrich* - pureza  $\geq 99\%$ ), foram realizadas em uma cuba de Langmuir modelo KSV 5000 localizada em uma sala limpa (classe 10.000) em um ambiente climatizado (temperatura de aproximadamente 20°C). Iniciou-se as medidas dos filmes de Langmuir na sala limpa para investigar o comportamento das

monocamadas da octadecilamina em diferentes valores de pHs nas subfases aquosas, obtendo-se resultados em acordo com o trabalho de Albrecht e colaboradores<sup>60</sup>. Inicialmente foi realizado um teste com um filme de Langmuir de ácido esteárico com o objetivo de treinar a técnica de fabricação de filmes de Langmuir e verificar se todos os parâmetros utilizados para a formação deste filme estavam apropriados. O ácido esteárico foi diluído em clorofórmio a uma concentração de 1 mg/mL, sendo que 100µl da solução foram espalhados por toda a superfície aquosa (área da superfície de 855 cm<sup>2</sup>), que estava em um pH aproximadamente neutro (pH ~ 6.7), pois tratava-se apenas de água ultrapura (Mili-Q) com resistividade de 18.3 MΩ.cm . Esperou-se 5 minutos antes de iniciar o movimento de compressão das barreiras, para que as moléculas espalhassem por toda a superfície e houvesse evaporação completa do solvente. As barreiras da cuba moveram-se com uma velocidade constante de 10 mm/min, equivalendo a uma taxa de compressão de 1,34 Å<sup>2</sup>/min.molécula. Para a investigação de filmes de Langmuir da octadecilamina (ODA), cuja estrutura química desta molécula está representada na figura 26, as condições experimentais foram semelhantes às dos filmes de ácido esteárico. A concentração da ODA foi de 1 mg/mL diluída em clorofórmio e o volume espalhado na superfície da subfase aquosa foi de 100 µl . Esperou-se 3 minutos antes de iniciar o movimento de compressão das barreiras para que as moléculas espalhassem por toda a área da superfície e houvesse evaporação completa do solvente. As barreiras da cuba moveram-se com uma velocidade constante de 10 mm/min (1,34 Å<sup>2</sup>/min.molécula).



Figura 26 - Estrutura química da Octadecilamina (ODA, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>).

Após ter realizado os experimentos do ácido esteárico e da ODA em subfase aquosa com pH neutro, iniciou-se a fabricação dos filmes de Langmuir com ODA em função da variação do pH da subfase aquosa. As soluções ácidas e básicas foram preparadas diluindo-se soluções estoque de ácido clorídrico (HCl, *J. T. Baker* - 37% de grau analítico) e hidróxido de potássio (KOH, *Mallinckrodt* - 98% de pureza). Os valores de pHs estabelecidos foram verificados através de um pHmetro digital (*Corning*, modelo 425). Foi acrescentada uma concentração de 10 mmolar de cloreto de sódio (NaCl, *J. T. Backer* - 100% de pureza) na subfase aquosa, cujo objetivo foi manter aproximadamente constante a força iônica (concentração de íons) da subfase para os diferentes valores de pH utilizados nos filmes de Langmuir da ODA.

#### **4.4 Espectroscopia SFG de filmes de Langmuir de ODA**

No laboratório de espectroscopia não linear de interfaces, utilizou-se a técnica de espectroscopia SFG para investigar os estiramentos CH da cadeia alquila, NH da amina e OH da água. Estes experimentos foram realizados em uma cuba de Langmuir adaptada no espectrômetro com uma área superficial de 702 cm<sup>2</sup>, com uma velocidade constante de compressão das barreiras de 10 mm/min. Os filmes foram preparados sobre subfase aquosa em função do seu pH (ácidos e alcalinos), com e sem presença de sal (10 mmolar de NaCl), utilizando-se o mesmo procedimento anterior, exceto que o volume espalhado foi de 80 µl. Após ter preparado cada subfase desejada, iniciou-se a aplicação da solução de octadecilamina em toda a superfície aquosa da cuba, e logo em seguida as barreiras da cuba de Langmuir iniciaram uma compressão com velocidade constante de 10 mm/min. O tempo de espera foi suprimido pois em pHs ácidos a dissolução da monocamada foi bastante acentuada, conforme será discutido no próximo capítulo.

Um pouco antes da pressão de superfície atingir o valor máximo ( $\Pi \sim 35$  mN/m, antes do colapso da monocamada) foi interrompido o movimento de compressão das barreiras para iniciar a aquisição dos espectros SFG. As medidas dos espectros de SFG foram subdivididas em duas etapas. Na primeira etapa utilizou-se as subfases aquosas alcalinas com os seguintes valores de pH: 12; 9.5 e

7. Nesta etapa, a primeira varredura selecionada ocorreu num intervalo de 2700 a 3800  $\text{cm}^{-1}$ , com uma aquisição de 100 medições por ponto e o intervalo entre dois pontos (*steps*) foi de 10  $\text{cm}^{-1}$ , este longo intervalo de varredura foi realizado para visualizar os picos CH da cadeia alquila, um ombro largo dos estiramentos NH da amina e bandas largas dos estiramentos OH das moléculas de água na interface. Foi realizada uma segunda varredura destes filmes de 2500 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ , com uma aquisição de 100 medições por ponto e o intervalo entre dois pontos (*steps*) foi de 3  $\text{cm}^{-1}$ ; este curto intervalo do número de onda entre dois pontos foi realizada para melhor visualização dos estreitos picos CH da cadeia alquila e os estiramentos NH da amina.

Na segunda etapa, utilizou-se as subfases aquosas ácidas com os seguintes valores de pH: 2.0; 2.7; 3.9. Foram realizadas as mesmas varreduras, com a diferença que na segunda varredura (2500 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ ) foi necessário repetir a fabricação dos filmes de Langmuir, pois ocorreu uma rápida dissolução da monocamada.

#### **4.5 Espectroscopia SFG de filmes de Langmuir–Blodgett de ODA**

Para a fabricação dos filmes de Langmuir-Blodgett da octadecilamina (ODA,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ ), as condições experimentais foram semelhantes às dos filmes de Langmuir da octadecilamina. Foram utilizados os seguintes valores de pHs nas fases aquosas: 2.7; 7 e 12. Antes de espalhar a solução de octadecilamina sobre a subfase, um substrato sólido (vidro) foi parcialmente imerso na subfase aquosa. Em seguida, espalhou-se por toda a superfície da subfase aquosa a solução de ODA com uma concentração de 1 mg/mL diluída em clorofórmio, com um volume espalhado de 100  $\mu\text{l}$ . As barreiras da cuba moveram-se com uma velocidade constante de 10 mm/min, até que a pressão de superfície atingisse  $\sim 40$  mN/m. Manteve-se então a pressão superficial constante e então iniciou-se o processo de emersão vertical do substrato sólido (vidro) juntamente com a monocamada com uma velocidade de 1 mm/min. Ocorreu assim o processo de fabricação do filme de

Langmuir-Blodgett da ODA em função do pH da subfase adotada. A taxa de transferência dos filmes para o substrato foi de aproximadamente 0,95.

Após ter fabricados os filmes de Langmuir-Blodgett da ODA, estes filmes foram caracterizados pela espectroscopia SFG, em uma varredura de 2700 a 3800  $\text{cm}^{-1}$  no número de onda, com uma aquisição de 100 medições por ponto e o intervalo entre dois pontos (*steps*) foi de 10  $\text{cm}^{-1}$ , esta longa varredura foi realizada para visualizar os picos CH da cadeia alquila, e possivelmente também vibrações dos grupos NH da amina e OH de água remanescente no filme.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Isoterma do filme de Langmuir da ODA em subfase neutra

A isoterma da ODA obtida no laboratório do tipo sala limpa (classe 10000) a um pH da subfase de 6.7 e temperatura de aproximadamente 23°C está ilustrada na figura 27, onde está indicada a pressão máxima de superfície (~ 62 mN/m), instante em que ocorre o colapso do filme de Langmuir.

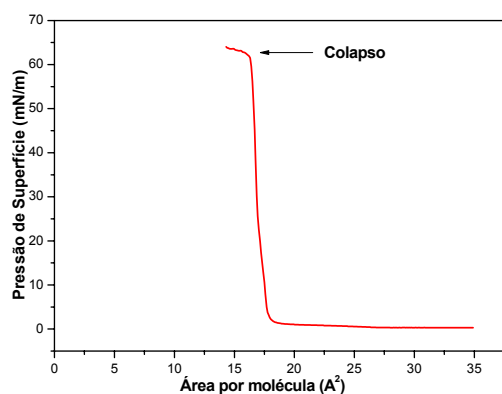


Figura 27. Isoterma da ODA

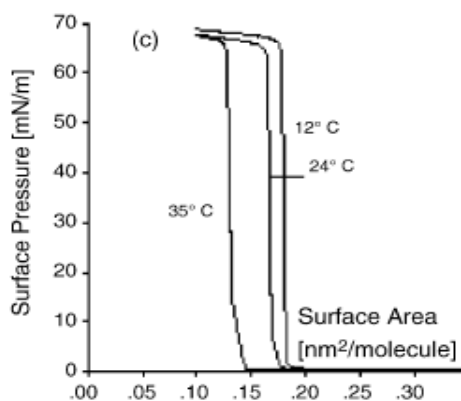


Figura 28. Isoterma da ODA<sup>60</sup>

A isoterma obtida concorda muito bem com a isoterma da Ref. 60 à temperatura de 24°C (figura 28), comprovando a nossa metodologia experimental e limpeza do sistema.

### 5.2 Isoterma do filme de Langmuir da ODA em função do pH da subfase

Nos experimentos com a variação do pH da subfase aquosa, foi acrescentada à solução 10 mM de NaCl para manter a força iônica da subfase aproximadamente constante durante a adição de ácido ou base. Pretende-se com essas medidas

verificar em qual valor de pH ocorre uma apreciável ionização da ODA (o valor do pH no qual metade das moléculas em solução está ionizada é chamado  $pK_b$  da molécula), bem como verificar a estabilidade do filme a baixos pHs. A solubilidade da ODA aumenta de acordo com a diminuição do pH. Isto ocorre porque a ponta hidrofílica (“cabeça”) da molécula torna-se ionizada, aumentando o carácter hidrofílico da molécula. Além disso, as cargas da ponta hidrofílica da ODA repelem-se entre si, produzindo uma expansão da monocamada que pode ser verificada nas isotermas obtidas sobre subfases com pHs mais baixos. De acordo com a literatura, o valor do  $pK_b$  da ODA em solução é 10.6, mas em filmes de Langmuir ionizados pode haver uma diferença apreciável entre o pH local na interface e o pH do volume da solução.<sup>60</sup> Assim, isotermas em função do pH da subfase podem indicar o  $pK_b$  da ODA nos filmes de Langmuir.

Foram realizadas 12 medidas com diferentes valores de pH, sendo os seguintes valores adotados: 1.4; 1.8; 3; 4; 4.5; 6; 6.6; 7; 8.2; 9.5; 10 e 11. As isotermas da pressão de superfície em função da área por molécula destes valores de pH adotados estão plotados nas figuras 28 e 29.

Da figura 29, para as isotermas com pH básicos (9.5; 10 e 11) é possível verificar que nessa faixa de valores de pH da solução não há dissolução apreciável da ODA, pois é possível verificar que a área mínima ocupada pela ODA antes de ocorrer o colapso é de aproximadamente  $20 \text{ \AA}^2$  por molécula e a pressão máxima de superfície está em 60mN/m. As isotermas com pH 8.2; 7; e 6.6 apresentam uma fase mais expandida (pressão significativa com áreas maiores), provavelmente devido à ionização da monocamada que leva à repulsão eletrostática entre os grupos polares. Observa-se também que a área mínima (logo antes do colapso) diminui, indicando que a subfase dissolve parcialmente as moléculas de ODA.



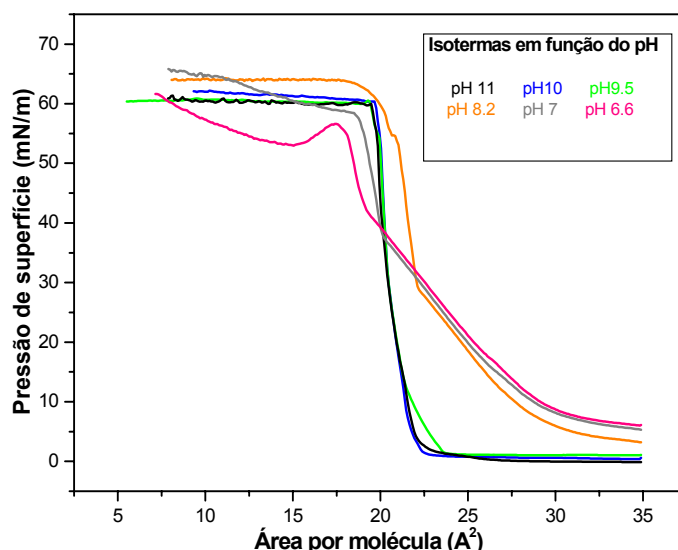


Figura 29. Isotermas com subfase em pHs básicos

As subfases com soluções aquosas em pH ácidos (também com 10 mM de NaCl) foram preparadas para verificar em qual ou quais valores de pH ocorre uma dissolução apreciável da ODA na subfase aquosa. As isotermas em soluções ácidas podem ser visualizadas na figura 30. É possível verificar que em todas as isotermas as monocamadas também são bastante expandidas (conforme  $\text{pH} < 9$ ). Os valores da pressão máxima de superfície atingida também são menores e as áreas por molécula próximas ao colapso diminuem significativamente em pHs baixos. Isso indica que a ODA dissolve-se mais rapidamente em baixos pHs, pois a perda de moléculas para a subfase durante o tempo de compressão leva a uma redução significativa da área/molécula, que é calculada assumindo que o número de moléculas na superfície é fixo.

Vale a pena ressaltar que a área mínima aparente da monocamada (próximo ao colapso) diminui de maneira não sistemática com a redução do pH: a isoterma com pH 4 parece estar “fora de ordem” em relação às outras. O mesmo foi verificado na referência 60 e atribuído a um máximo de solubilidade da ODA em torno de pH 4, mas sem explicar o motivo desse comportamento.

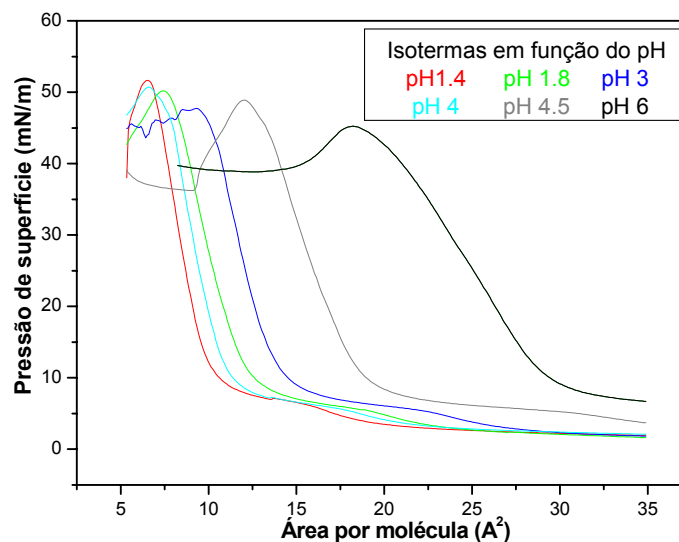


Figura 30 - Isothermas com subfase em meio ácidos

Para determinar a taxa de dissolução da monocamada em diferentes pHs, medimos a pressão superficial em função do tempo após comprimirmos a monocamada até uma pressão próxima ao colapso. Pela diminuição da pressão em função do tempo e usando a isoterma medida, convertemos a medida para um gráfico de área por molécula em função do tempo, que está mostrado na figura 31 para pH 5,5 e 10. Nota-se que a subfase com pH igual a 5.5 apresentou uma variação da área por molécula muito mais rápida em relação ao pH igual a 10. Entretanto, mesmo para pH 5,5 a taxa de dissolução da ODA ainda é baixa o suficiente para permitir medidas de espectroscopia SFG, que duram aproximadamente 10 minutos por espectro.

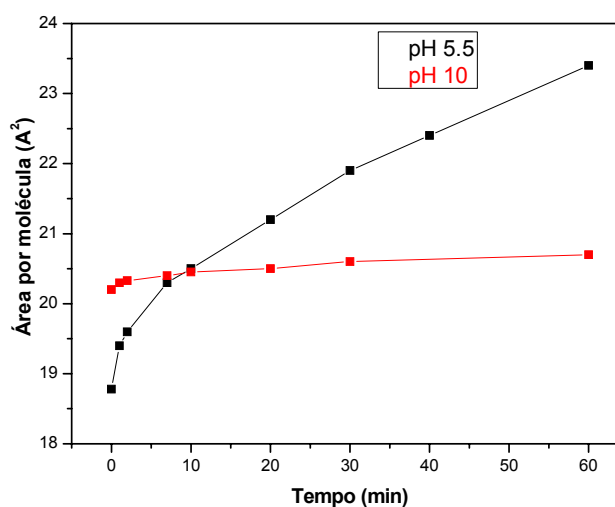


Figura 31. Comparação da área por molécula

### 5.3 Espectros SFG dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett da ODA

No laboratório de espectroscopia não-linear de interfaces (LENI), utilizou-se a técnica de espectroscopia SFG para investigar os estiramentos CH da cadeia alquila (cauda hidrofóbica da molécula de ODA) e o estiramento NH do grupo polar da ODA, bem como os estiramentos OH das moléculas de água interagindo com o filme de Langmuir. Os experimentos foram realizados em uma cuba de Langmuir adaptada ao espectrômetro SFG, em função do pH da subfase aquosa, na presença de 10 mmolar de NaCl para manter aproximadamente constante a sua força iônica frente às variações de pH. Foram realizados também experimentos sem a adição de NaCl à subfase, a fim de comparar espectros medidos no mesmo pH, mas com diferentes efeitos de blindagem eletrostática (*screening*) pelos contra-íons. Em cada espectro SFG foi utilizada a polarização SSP para os filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, e SPS para alguns filmes de Langmuir-Blodgett.

Para cada espectro obtido experimentalmente, foi realizado um ajuste de curvas utilizando a Equação 58 (linha em vermelho) através da rotina *nonlinear curve fit* do programa *Origin 8.0*, com a finalidade de extrair os parâmetros (amplitude, largura e número de onda) de cada pico presente. Este método é fundamental para obter os parâmetros das ressonâncias observadas, principalmente quando há grande sobreposição espectral entre picos adjacentes, e compará-los quantitativamente entre os vários espectros obtidos.

A tabela 4 representa os modos atribuídos para cada pico nos espectros de SFG para os filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett da ODA que serão apresentados e discutidos posteriormente.

**Tabela 4 – Atribuição dos modos estiramentos dos grupos C-H, N-H e O-H observados por SFG**

<b>Pico</b>	<b>Modo</b>	<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	Estiramento Simétrico do NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	~ 2900
<b>2</b>	Estiramento Simétrico do CH <sub>2</sub>	~ 2845
<b>3</b>	Estiramento Simétrico do CH <sub>3</sub>	~ 2874
<b>4</b>	Estiramento Simétrico do CH <sub>3</sub> (Resson. Fermi)	~ 2940
<b>5</b>	Estiramentos anti-simétricos do CH <sub>3</sub>	~ 2960
<b>6</b>	Estiramentos OH	~ 3100
<b>7</b>	Ligações H (Ice like)	~3230
<b>8</b>	Ligações H (water like)	~3450
<b>9</b>	Estiramento OH (quase livres)	~ 3630

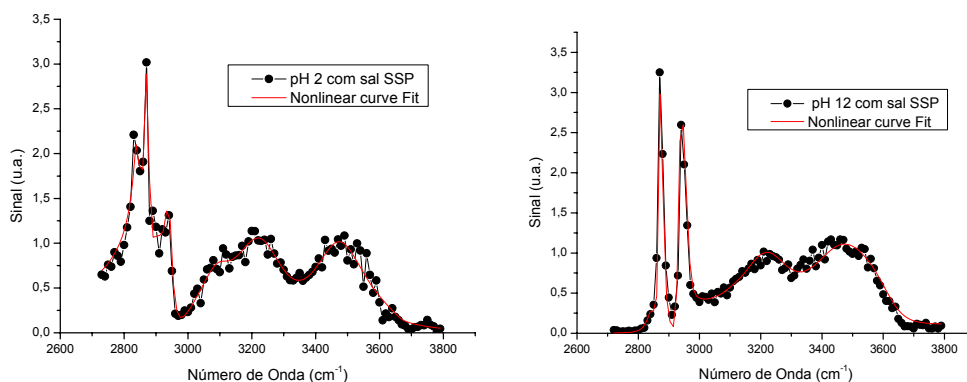
### 5.3.1 Atribuição dos picos dos espectros SFG dos filmes de Langmuir da ODA

De acordo com os espectros da figura 32, obtidos em subfase com 10 mmolar NaCl e valores de pH 2 (grupo amina deve estar completamente protonado – NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) e 12 (grupo amina deve estar completamente neutro – NH<sub>2</sub>), estão presentes 9 ressonâncias, cujos respectivos números de ondas e atribuições são discutidos a seguir:

- Pico 1: uma banda larga em torno de ~ 2900cm<sup>-1</sup>, que só aparece em baixos valores de pH e que é observada nos espectros IR de aminas protonadas.<sup>61</sup> Portanto, atribuímos essa banda ao estiramento simétrico do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> da ODA protonada.
- Picos 2, 3, 4 e 5: quatro picos estreitos atribuídos à cadeia alquila,<sup>62</sup> respectivamente em aproximadamente: 2845 cm<sup>-1</sup> representando o estiramento simétrico do grupo CH<sub>2</sub>, em 2874 cm<sup>-1</sup> há um pico intenso do estiramento simétrico do CH<sub>3</sub>, que é desdobrado por ressonância de Fermi com o sobretom do modo de dobramento CH<sub>3</sub> simétrico e dá origem ao pico em 2940 cm<sup>-1</sup>, e finalmente o pico em ~ 2960 cm<sup>-1</sup> devido aos estiramentos anti-simétricos do grupo CH<sub>3</sub> que não são

resolvidos. Em baixos pHs, esses picos estão sobrepostos à banda larga do estiramento do  $\text{NH}_3^+$ .

- Pico 6: banda larga em  $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ , que é mais pronunciada novamente em baixos pHs e está praticamente ausente em pH 12. Sua frequência é muito baixa para ser atribuída a moléculas de água realizando ligações de H entre si,<sup>63</sup> e também muito baixa para ser atribuída a estiramentos  $\text{NH}_2$ .<sup>61</sup> De fato, como será discutido na seção 6.4, as vibrações do grupo  $\text{NH}_2$  não são detectadas em nossos espectros SFG. Portanto atribuímos essa banda às moléculas de água interagindo com o grupo polar da monocamada ionizada, ou seja, a grupos OH na interface que interagem via ligações de H com o grupo  $\text{NH}_3^+$ .
- Picos 7 e 8 são bandas largas em  $3230$  e  $3450 \text{ cm}^{-1}$  que são usualmente atribuídas aos estiramentos OH de moléculas de água na interface realizando ligações de H entre si.<sup>63</sup> Embora haja uma controvérsia recente a respeito de suas atribuições,<sup>64,65</sup> a interpretação mais usual que adotaremos aqui é que a banda de mais baixa frequência ( $\sim 3230 \text{ cm}^{-1}$ ) é devida a moléculas de água formando uma rede de ligações de H ordenada, do tipo gelo (*ice like*). A banda em  $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a moléculas de água formando uma rede de ligações de H desordenada, do tipo líquido (*water like*).
- Pico 9: uma banda um pouco mais estreita que as duas anteriores, localizada em  $\sim 3630 \text{ cm}^{-1}$  e atribuída ao estiramento de grupos OH moléculas de água quase livres,<sup>63</sup> ou seja que realizam ligações de H muito fracas (ou nenhuma) com moléculas vizinhas.



**Figura 32 - Espectros do filme de Langmuir com pHs 2 e 12**

Tabela 5 – Parâmetros obtidos da função *Nonlinear curve Fit* para pH 2

Picos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Amplitude	-44	-4,2	-5,18	-9	12	-14	-82,69	-91,94	4
Frequência	2909	2843	2872	2942	2955	3104	3233	3466	3638
Largura	53,9	10,77	7	12,84	33	54,21	105,84	109,67	50,05
$\chi^2_{NR}$ Background não ressonante			0,21						

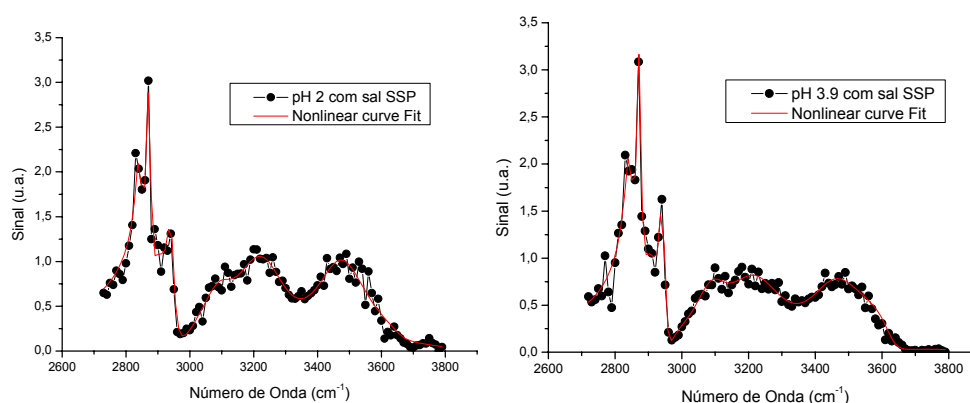
Tabela 6 – Parâmetros obtidos da função *Nonlinear curve Fit* para pH 12

Picos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Amplitude	0	6,7	11,8	19	-7,4	-2,1	-75,51	-128,74	41
Frequência	2839	2846	2873	2936	2962	3115	3225	3442	3622
Largura	51	16	6,31	12	17	19	106	150	50
$\chi^2_{NR}$ Background não ressonante			-0,11						

As tabelas 5 e 6 resumem as atribuições das ressonâncias observadas nos espectros SFG dos Filmes de Langmuir da ODA.

### 5.3.2 Espectro SFG dos filmes de Langmuir de ODA

A figura 33 mostra os espectros SFG do filme de Langmuir de ODA na faixa espectral dos estiramentos CH e OH ( $2800$  a  $3800\text{ cm}^{-1}$ ), sobre subfases de pHs variando entre 2 e 12, na presença de 10 mmolar de NaCl. Os parâmetros obtidos dos ajustes de curva à Equação 58 estão listados na tabela 7, onde os parâmetros: amplitude, largura e frequência são representados respectivamente por  $B$ ,  $\Gamma$  e  $\omega$  em relação a cada pico. Iniciaremos a seguir, uma discussão qualitativa dos espectros, para posteriormente apresentarmos uma comparação quantitativa dos parâmetros extraídos dos ajustes de curva.



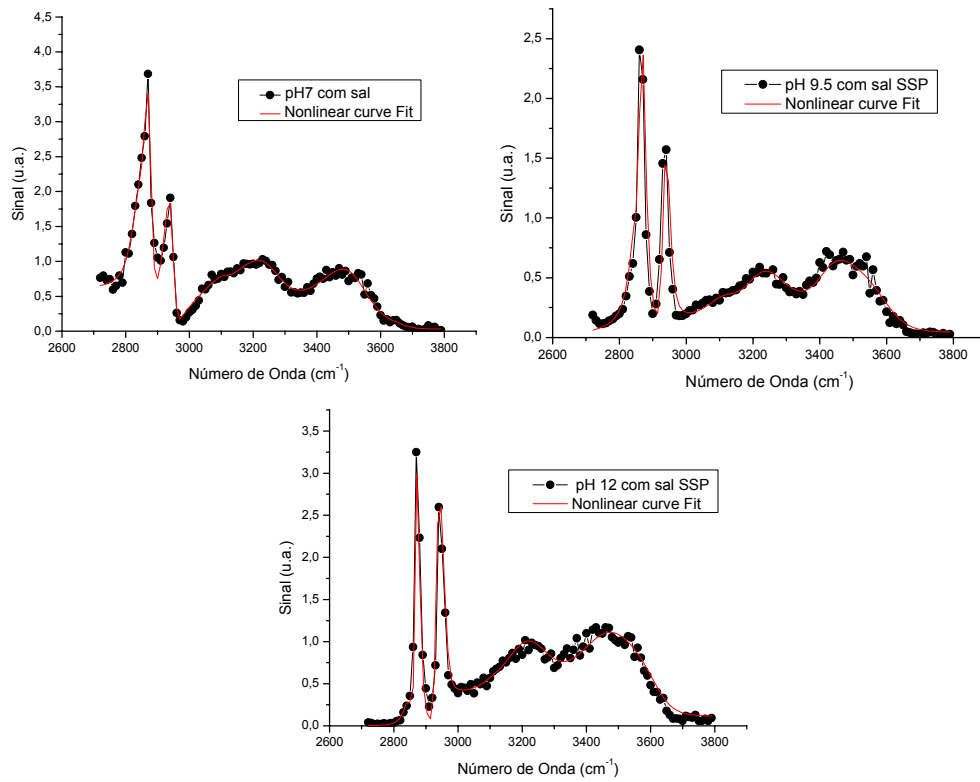


Figura 33 - Espectros do filme de Langmuir com pHs entre 2 e 12

**Tabela 7 – Parâmetros obtidos dos ajustes de curvas função *Nonlinear curve Fit* para cada pico em função dos pHs 2; 3.9; 7 e 12**

	pH 2	pH 3.9	pH 7	pH 9.5	pH 12
$\chi_{NR}^{(2)}$	0,21	0,16	0,17	-0,2	-0,11
$B_1$	-44	-40,39	-44,66	-4,6	0
$\Gamma_1$	53,9	51,71	64,69	50	51
$\omega_1$	2909	2911	2900	2837	2839
$B_2$	-4,2	-5,98	-2,37	5,5	6,7
$\Gamma_2$	10,77	13,31	9,19	18	16
$\omega_2$	2844	2845	2851	2846	2846
$B_3$	-5,18	-6,39	-8,86	19,5	11,8
$\Gamma_3$	7	7,09	9,1	13,64	6,31
$\omega_3$	2872	2874	2872	2867	2873
$B_4$	-9	-11,55	-12,38	24	19
$\Gamma_4$	12,84	11,34	13,19	18	12
$\omega_4$	2943	2942	2940	2933	2936
$B_5$	12	14,99	12,93	-12	-7,4
$\Gamma_5$	33	24,46	20	13,32	17
$\omega_5$	2955	2951	2965	2947	2962
$B_6$	-14	-19,79	-17,88	-15	-21
$\Gamma_6$	54,21	60,68	60,29	66	19
$\omega_6$	3104	3097	3106	3120	3115
$B_7$	-82,69	-84,27	-86,85	-60	-75,51
$\Gamma_7$	105,84	121,54	109,41	94,01	106
$\omega_7$	3233	3221	3230	3218	3225
$B_8$	-91,94	-73,43	-71,78	-39	-128,74
$\Gamma_8$	109,7	113,78	99,39	85,24	150
$\omega_8$	3466	3448	3454	3420	3442
$B_9$	4	19,49	0	25	41
$\Gamma_9$	50,05	50	15	59	50
$\omega_9$	3638	3620	3669	3593	3622

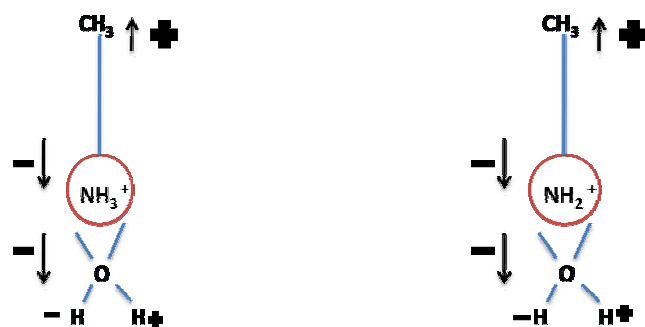
Pode-se notar em todos os espectros as ressonâncias relativamente estreitas dos grupos CH da cadeia alquila da ODA (picos 2 a 5). Desses picos, o pico 2 relativo ao estiramento simétrico do grupo CH<sub>2</sub>, característico da presença de defeitos *gauche* na cadeia<sup>62</sup> é sempre bem menor que os outros picos devidos ao grupo metila (CH<sub>3</sub>) terminal da cadeia. Isso indica que as cadeias alquila estão bem estendidas, na sua maioria com a conformação *all trans*, levando a um bom ordenamento orientacional dos grupos metila e uma pequena contribuição dos grupos metileno (CH<sub>2</sub>).



Outra característica marcante em todos os espectros é a contribuição significativa dos estiramentos OH, com 4 bandas largas (picos 6 a 9) cujas amplitudes relativas variam em função do pH, mas sempre em geral bastante intensas (pelo menos para os picos 7 e 8, oriundos da água interfacial formando redes de ligações de H. Isso implica que as moléculas de água possuem um grau de ordenamento orientacional significativo em todos os valores de pH, pois no caso de orientações quase aleatórias na interface, sua contribuição ao espectro SFG seria praticamente nula. Essa situação está em contraste com outras interfaces aquosas onde há presença de um grupo ionizável em função do pH, como na interface sílica/água,  $\text{CaF}_2/\text{água}$ <sup>65</sup> e no filme de Langmuir de ácidos graxos.<sup>66</sup> Nesses casos investigados anteriormente, a contribuição apreciável da água, com intensidade comparável a dos grupos CH, só ocorre devido à presença de um campo elétrico interfacial muito intenso (dupla camada elétrica), ou seja, apenas quando a interface está altamente carregada (dupla camada elétrica, quando várias camadas de água relativamente ordenada sob ação do campo elétrico contribuem para o espectro SFG). Entretanto, no caso do espectro SFG do filme de Langmuir de ODA em pH 12, quando a interface deve estar eletricamente neutra, percebe-se ainda uma contribuição significativa da água, o que implica num ordenamento preferencial da moléculas de água interagindo com os grupos  $\text{NH}_2$  via ligações de H. À medida que o pH diminui, espera-se que o filme fique cada vez mais protonado (grupo  $\text{NH}_2$  convertido em  $\text{NH}_3^+$ ) e duas mudanças significativas ocorrem no espectro: o pico 1 (banda larga atribuída ao estiramento  $\text{NH}_3^+$  dos grupos protonados) e o pico 6 aumentam gradualmente de intensidade. Conforme descrito na seção 6.3.1, o pico 6 é atribuído a moléculas de água interagindo via ligações de H com o grupo amina protonado ( $\text{NH}_3^+ \dots \text{OH}_2$ ). Provavelmente essas ligações de H são mais fortes que aquelas que envolvem apenas moléculas de água, produzindo assim uma frequência do estiramento OH ainda mais baixa. É interessante notar que há ainda a presença significativa dos picos 8 e 9 em toda a faixa de pHs. Ambos indicam a presença de desordem na rede de ligações de H das moléculas de água na interface. Portanto, embora haja um ordenamento preferencial (orientacional) da água, sua rede de ligações de H não é significativamente ordenada (tipo gelo), mas mantém ainda um caráter desordenado característico da água líquida. Isso está em contraste com o observado para interfaces altamente ionizadas, onde a água fica

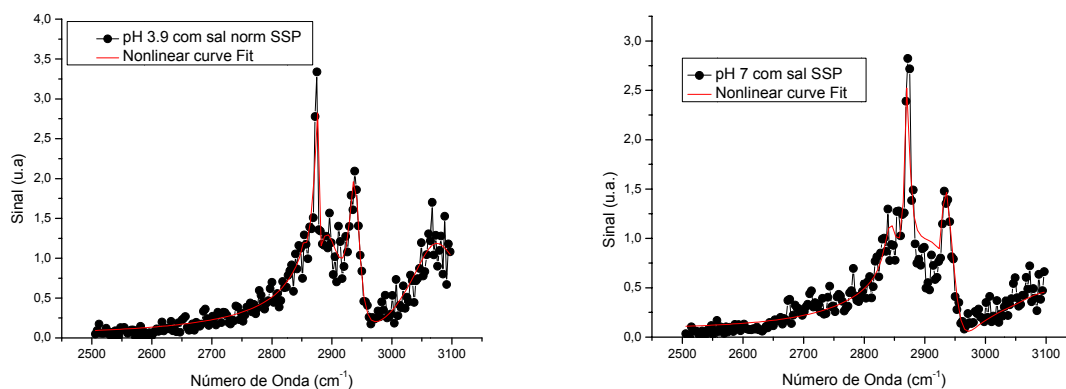
ordenada tanto do ponto de vista orientacional como também adquire um ordenamento da ligações de H (mais próximo do gelo).<sup>66</sup>

A figura 34 ilustra esquematicamente a interação entre o filme de ODA e a água para pHs baixos e altos, conforme discutido acima em função dos espectros SFG da interface.



**Figura 34 - Orientação da molécula de água interagindo com a amina protonada (esquerda) e neutra (direita).**

Uma discussão mais quantitativa dos espectros CH (picos 2 a 5) e da ionização da monocamada (indicada pela amplitude do pico 1) necessita de um espectro com maior detalhe nessa faixa (menor passo entre pontos do espectro) e uma varredura estendida na região de baixas frequências, para melhor visualizar o pico  $\text{NH}_3^+$  (pico 1). A figura 35 mostra essa região do espectro ( $2500$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) para alguns valores de pH e a tabela 8 mostra os parâmetros extraídos dos ajustes de curvas.



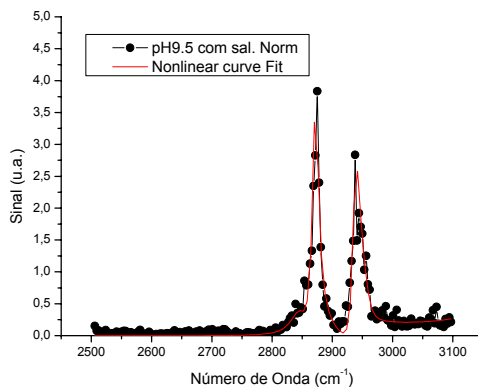
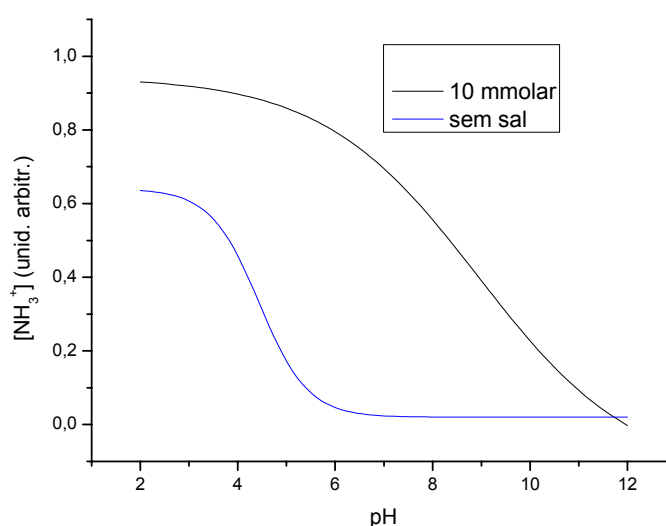


Figura 35 - Espectros do filme de Langmuir com pHs 3.9; 7 e 9,5

Tabela 8 – Parâmetros obtidos dos ajustes de curvas função *Nonlinear curve Fit* para cada pico em função dos pHs 3.9; 7 e 9.5

	pH 3.9	pH 7	pH 9.5
$\chi_{NR}^{(2)}$	0,09	-0,28	-0,1
$B_1$	-26,87	-102	0
$\Gamma_1$	42,39	108	50
$\omega_1$	2900	2882	2840
$B_2$	-0,15	-3,6	6,6
$\Gamma_2$	5	5	15,27
$\omega_2$	2844	2844	2844
$B_3$	-3,13	-3,66	11,8
$\Gamma_3$	4	5	6,6
$\omega_3$	2875	2870	2871
$B_4$	-11,52	-1,9	1,9
$\Gamma_4$	12,38	5	7,6
$\omega_4$	2940	2930	2937
$B_5$	6,46	21	-5,8
$\Gamma_5$	12,84	21	14,85
$\omega_5$	2965	2948	2955
$B_6$	-32,74	-24	0
$\Gamma_6$	60	45	20
$\omega_6$	3110	3108	3110
$B_7$	-105,24	-66	-35,41
$\Gamma_7$	100	102	51
$\omega_7$	3250	3257	3253
$B_8$	-100	-51	-101
$\Gamma_8$	100	103	101
$\omega_8$	3450	3453	3448
$B_9$	6	4	5,5
$\Gamma_9$	3	40	31
$\omega_9$	3640	3642	3638

Com os resultados obtidos nos filmes de Langmuir (em subfase aquosa com sal) em um intervalo de número de onda de 2500-3100  $\text{cm}^{-1}$  foi possível obter o grau de protonação (relativo) do grupo amina através da razão da amplitude sobre a largura do pico 2 ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  simétrico) dividindo pela amplitude sobre a largura do pico 3 ( $\text{CH}_3$  simétrico) em função do pH da subfase aquosa. De acordo com esta comparação (figura 36, curva preta e azul), a medida em que há um aumento do pH o grau de protonação diminui até zero quando o pH é 12. Nota-se que em pH 9.5 a ionização ainda é muito pequena, bem menor do que esperado se o  $\text{pK}_b$  da ODA é 10.6<sup>60</sup> e o pH local na monocamada fosse realmente 9.5. Isso ocorre porque a ionização atrai grupos  $\text{OH}^-$  para a interface e aumenta o pH local em relação ao do volume (conforme equação 58).



**Figura 36 - Comparação do grau de  $\text{NH}_3^+$  em função do pH**

Para todos os filmes de Langmuir obtidos sobre subfase com sal (número de onda de 2700-3800  $\text{cm}^{-1}$  e 2500-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) foi possível comparar a concentração dos defeitos *gauche* de cada monocamada calculando a razão das amplitudes (normalizadas pelas suas larguras) dos estiramentos do grupo  $\text{CH}_2$  simétrico (pico 2) e  $\text{CH}_3$  simétrico (pico 3) da cadeia alquila em função da ionização de cada monocamada (variação do pH). Desta forma, a figura 37 (pontos pretos) ilustra a variação dessa razão em função do pH. Assim, para pHs 2 e 3.9 baixos a monocamada apresenta mais defeitos em sua estrutura, devido à repulsão eletrostática entre os grupos polares, que leva a monocamada e tornar-se mais

expandida (conforme pode ser observado nas isotermas da figura 30). Com o aumento do pH, essa repulsão diminui (menor protonação da amina) enquanto que para pH 12 e a monocamada fica mais compactada, levando a uma menor concentração de defeitos *gauche* em suas caudas hidrofóbicas está praticamente perfeita.

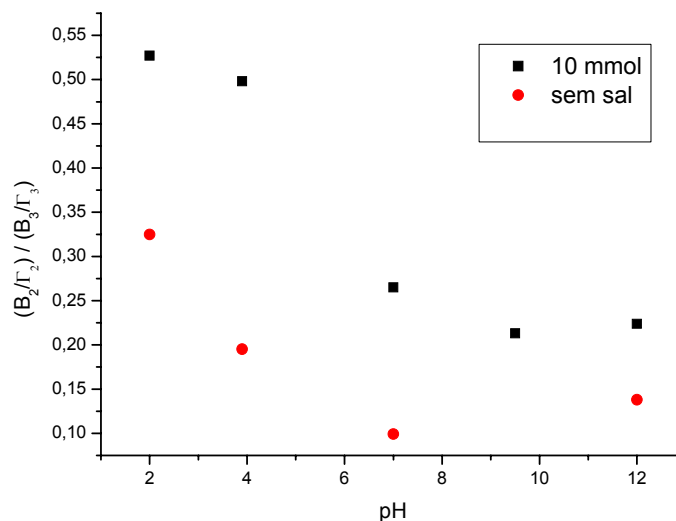


Figura 37 - Comparação da concentração de defeitos *gauche* da monocamada em função do pH

### 5.3.3 Efeito da blindagem eletrostática nos espectros SFG dos filmes de Langmuir da ODA

De acordo com os espectros da figura 38, obtidos em subfase sem NaCl e valores de pH 2 (grupo amina deve estar completamente protonado – NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) e 12 (grupo amina deve estar completamente neutro – NH<sub>2</sub>), estão presentes 9 ressonâncias, cujos respectivos números de ondas e atribuições são discutidos a seguir:

- Pico 1: uma banda larga em torno de  $\sim 2900\text{cm}^{-1}$ , que só aparece em baixos valores de pH e que é observada nos espectros IR de aminas protonadas.<sup>61</sup> Portanto, atribuímos essa banda ao estiramento simétrico do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> da ODA protonada.

- Picos 2, 3, 4 e 5: quatro picos estreitos atribuídos à cadeia alquila,<sup>62</sup> respectivamente em aproximadamente:  $2844\text{ cm}^{-1}$  representando o estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , em  $2872\text{ cm}^{-1}$  há um pico intenso o estiramento simétrico do  $\text{CH}_3$ , que é desdobrado por ressonância de Fermi com o sobretom do modo de dobramento  $\text{CH}_3$  simétrico e dá origem ao pico em  $2940\text{ cm}^{-1}$  e finalmente o pico em  $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$  devido aos estiramentos anti-simétricos do grupo  $\text{CH}_3$  que não são resolvidos. Em baixos pHs, esses picos estão sobrepostos à banda larga do estiramento do  $\text{NH}_3^+$ .
- Pico 6: banda larga em  $3100\text{ cm}^{-1}$ , que é mais pronunciada novamente em baixos pHs e está ausente em pH 12. Sua frequência é muito baixa para ser atribuída a moléculas de água realizando ligações de H entre si,<sup>63,66</sup> e também muito baixa para ser atribuída a estiramentos  $\text{NH}_2$ .<sup>62</sup> De fato, como será discutido na seção 6.4, as vibrações do grupo  $\text{NH}_2$  não são detectadas em nossos espectros SFG. Portanto atribuímos essa banda às moléculas de água interagindo com o grupo polar da monocamada ionizada, ou seja, a grupos OH na interface que interagem via ligações de H com o grupo  $\text{NH}_3^+$ .
- Picos 7 e 8 são bandas largas em  $3230$  e  $3450\text{ cm}^{-1}$  que são usualmente atribuídas aos estiramentos OH de moléculas de água na interface realizando ligações de H entre si.<sup>63</sup> Embora haja uma controvérsia recente a respeito de suas atribuições,<sup>64,67</sup> a interpretação mais usual que adotaremos aqui é que a banda de mais baixa frequência ( $\sim 3230\text{ cm}^{-1}$ ) é devida a moléculas de água formando uma rede de ligações de H ordenada, do tipo gelo (*ice like*). A banda em  $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a moléculas de água formando uma rede de ligações de H desordenada, do tipo líquido (*water like*).
- Pico 9: uma banda um pouco mais estreita que as duas anteriores, localizada em  $\sim 3630\text{ cm}^{-1}$  e atribuída ao estiramento de grupos OH moléculas de água quase livres,<sup>63</sup> ou seja que realizam ligações de H muito fracas (ou nenhuma) com moléculas vizinhas.

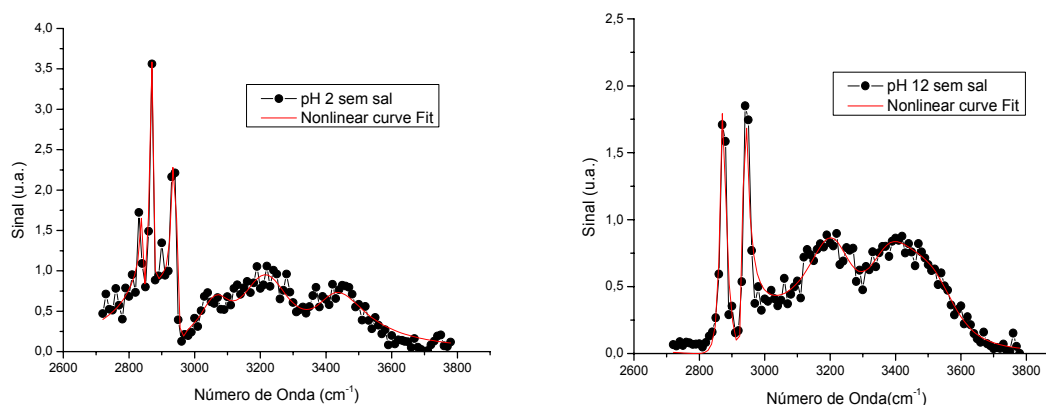


Figura 38 - Espectros dos filmes de Langmuir com pHs 2 e 12

Tabela 9 – Parâmetros obtidos da função *Nonlinear curve Fit* para pH 2

Picos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Amplitude	-42	-1,5	-5,2	-18,8	15,23	-21,63	-81	-53	1E-9
Frequência	2903	2844	2871	2940	2948	3069	3213	3420	3660
Largura	65	0,7	5	12	18	61	102,6	96	28

Tabela 10 – Parâmetros obtidos da função *Nonlinear curve Fit* para pH 12

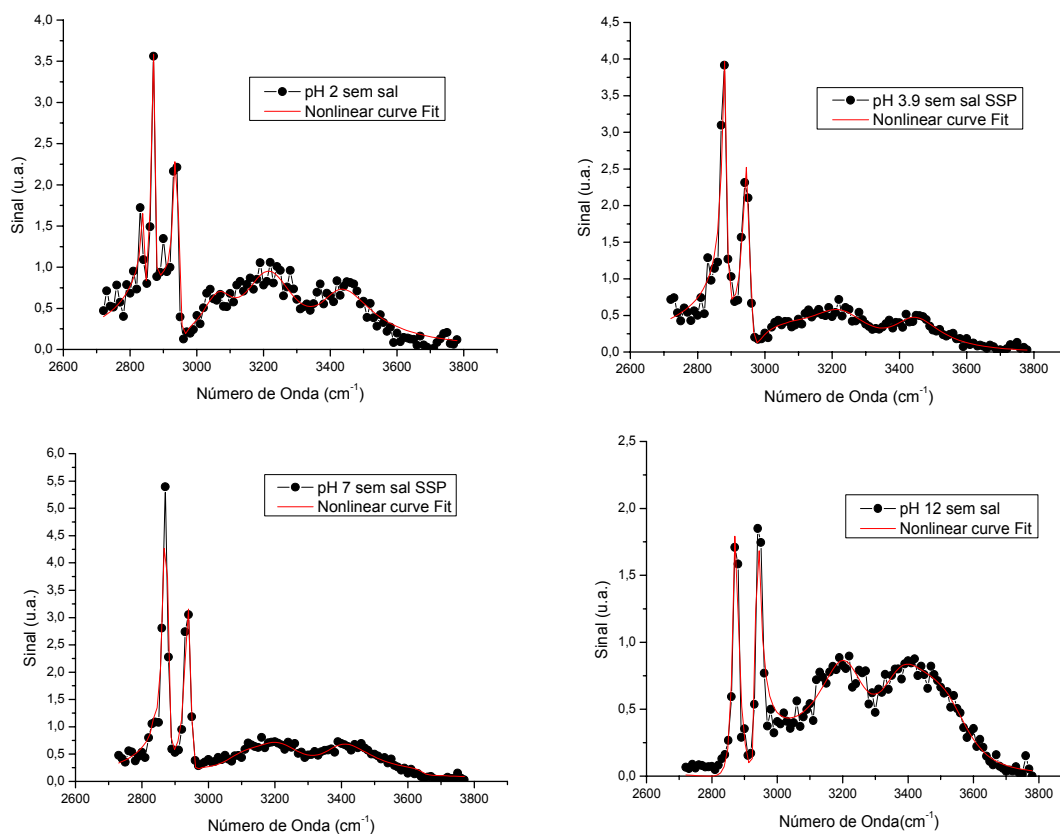
Picos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Amplitude	0	6,87	9,75	10,9	-11,7	0	-65,93	-89,07	5,3
Frequência	2835	2846	2872	2937	2948	3100	3211	3410	3650
Largura	48	14,26	6,6	7,5	67	22	99,49	121,7	88

Para investigar os efeitos da blindagem eletrostática produzida pelos contra-íons em solução na estrutura do filme de Langmuir e da água interfacial, repetimos os experimentos sem a adição de NaCl na subfase. Desse modo, a força iônica em pHs intermediários é bem menor que no caso anterior, reduzindo significativamente os efeitos da blindagem eletrostática da dupla camada elétrica (*screening*).

As Tabelas 9 e 10 resumem as atribuições das ressonâncias observadas nos espectros SFG dos Filmes de Langmuir da ODA em pH e 12.

A figura 39 mostra os espectros SFG do filme de Langmuir de ODA na faixa espectral dos estiramentos CH e OH ( $2800$  a  $3800$   $\text{cm}^{-1}$ ), sobre subfases de pHs variando entre 2 e 12, sem a presença adição de NaCl. Nesses espectros estão presentes as mesmas 9 ressonâncias descritas na seção 6.3.1, mas com intensidades relativas ligeiramente diferentes. Os parâmetros obtidos dos ajustes de curva à Equação 58 estão listados na tabela 11. Iniciaremos a seguir, uma

discussão qualitativa dos espectros, para posteriormente apresentarmos uma comparação quantitativa dos parâmetros extraídos dos ajustes de curva.



**Figura 39 - Espectros do filme de Langmuir com pHs entre 2 e 12**



Tabela 16 – Parâmetros obtidos da função *Nonlinear curve Fit* para pHs 2; 3.9; 7 e 12

	pH 2	pH 3.9	pH 7	pH 12
$\chi_{NR}^{(2)}$	0,09	0,016	-0,029	-0,021
$B_1$	-41	-36	39,96	-1,26
$\Gamma_1$	64,11	77,20	104,9	45
$\omega_1$	2905	2910	2910	2832
$B_2$	-2,5	-2,5	2	1,5
$\Gamma_2$	7,70	10	10	8
$\omega_2$	2840	2840	2844	2849
$B_3$	-5	-10,19	14	10,28
$\Gamma_3$	5	7,94	6,9	7,54
$\omega_3$	2871	2882	2873	2870
$B_4$	-18,59	-20,47	24	11,5
$\Gamma_4$	11,58	13,45	14	8,15
$\omega_4$	2938	2946	2940	2938
$B_5$	16	19,91	-11	-10
$\Gamma_5$	17,25	30,67	17,63	50,17
$\omega_5$	2946	2957	2948	2945
$B_6$	-25	-27,37	27,98	0,70
$\Gamma_6$	71,61	110	94,94	18
$\omega_6$	3073	3077	3104	3104
$B_7$	-81,9	-69,08	-55,04	-70
$\Gamma_7$	104,43	121,44	109,95	104,78
$\omega_7$	3218	3227	3209	3209
$B_8$	-54	-42,32	-45,02	-89,43
$\Gamma_8$	91,54	90,4	89,34	122,72
$\omega_8$	3416	3437	3402	3405
$B_9$	1	0,1	0,6	5,7
$\Gamma_9$	50	19,93	32,97	85,03
$\omega_9$	3650	3645	3640	3640

Nota-se primeiramente que os espectros em pHs extremos (2 e 12) são muito parecidos com aqueles obtidos com adição de NaCl (seção 6.3.2). Portanto, essa concentração relativamente baixa de sal não altera significativamente a estrutura do filme e da água interfacial. Com os resultados obtidos nos filmes de Langmuir em subfase aquosa sem adição de NaCl foi possível obter o grau de protonação (relativo) do grupo amina através da razão da amplitude sobre a largura do pico 1 ( $\text{NH}_3^+$ ) em função do pH da subfase aquosa. Os resultados estão graficados na figura 35 (preto). As maiores diferenças ocorrem para pHs intermediários, onde o espectro em pH 7 (sem sal) é mais parecido com aquele obtido em pH 9,5 (com sal). Isso ocorre porque na ausência de blindagem eletrostática adicional (sem sal) a

diferença entre pH local e pH no volume é maior. Assim, na ausência de sal, pH 7 no volume causa uma menor ionização da monocamada que na presença de sal pois o campo elétrico interfacial é maior (para a mesma fração ionizada), que leva a um maior potencial de superfície e portanto uma maior concentração local de íons  $\text{OH}^-$ , ou seja, maior pH local. Portanto, sem adição de NaCl, pH7 no volume corresponde a aproximadamente pH 9,5 na interface, assumindo que a diferença entre pH no volume e na interface seja desprezível na presença de 10 mmolar de NaCl. Portanto, conforme mostra a figura 35, sem a adição de NaCl, a ionização da monocamada ocorre de maneira mais gradual e para pHs mais baixos.

Para os filmes de Langmuir obtidos sobre subfase sem sal foi obtida a concentração relativa dos defeitos *gauche* de cada monocamada calculando a razão das amplitudes (normalizadas pelas suas larguras) dos estiramentos  $\text{CH}_2$  simétrico (pico 2) e  $\text{CH}_3$  simétrico (pico 3) da cadeia alquila em função do pH. Desta forma, a figura 35 (pontos vermelhos) ilustra a variação dessa razão em função do pH. Assim como nos resultados anteriores (com sal), para pHs baixos a monocamada apresenta mais defeitos em sua estrutura, devido à repulsão eletrostática entre os grupos polares, que leva a monocamada e tornar-se mais expandida (conforme pode ser observado nas isotermas da figura 29). Com o aumento do pH, essa repulsão diminui (menor protonação da amina) e a monocamada fica mais compactada, levando a uma menor concentração de defeitos *gauche* em suas caudas hidrofóbicas. Entretanto, a quantidade de defeitos é menor em pH 7 (sem sal) do que no mesmo pH, mas com a adição de sal. A explicação é a mesma do parágrafo anterior, pois na verdade a concentração de defeitos está relacionada à expansão da monocamada, que é controlada pela ionização do grupo polar. Assim, com uma menor ionização em pH 7 (sem sal), a monocamada é mais compacta e tem menos defeitos *gauche* que no pH 7 (com sal).

Pode-se notar em todos os espectros as ressonâncias relativamente estreitas dos grupos CH da cadeia alquila da ODA (picos 2 a 5). Desses picos, o pico 2 relativo ao estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , característico da presença de defeitos *gauche* na cadeia<sup>62</sup> também é sempre bem menor que os outros picos devidos ao grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) terminal da cadeia. Isso indica que as cadeias alquila estão bem estendidas, na sua maioria com a conformação *all trans*, levando a um bom ordenamento orientacional dos grupos metila e uma pequena contribuição dos grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ).

Outra característica marcante em todos os espectros é a contribuição significativa dos estiramentos OH, com 4 bandas largas (picos 6 a 9) cujas amplitudes relativas variam em função do pH, mas sempre em geral bastante intensas (pelo menos para os picos 7 e 8, oriundos da água interfacial formando redes de ligações de H. Isso implica que as moléculas de água possuem um grau de ordenamento orientacional significativo em todos os valores de pH, pois no caso de orientações quase aleatórias na interface, sua contribuição ao espectro SFG seria praticamente nula. Essa situação está em contraste com outras interfaces aquosas onde há presença de um grupo ionizável em função do pH, como na interface sílica/água,  $\text{CaF}_2$ /água<sup>65</sup> e no filme de Langmuir de ácidos graxos.<sup>66</sup> Nesses casos investigados anteriormente, a contribuição apreciável da água, com intensidade comparável a dos grupos CH, só ocorre devido à presença de um campo elétrico interfacial muito intenso (dupla camada elétrica), ou seja, apenas quando a interface está altamente carregada. Entretanto, no caso do espectro SFG do filme de Langmuir de ODA em pH 12, quando a interface deve estar eletricamente neutra, percebe-se ainda uma contribuição significativa da água, o que implica num ordenamento preferencial da moléculas de água interagindo com os grupos  $\text{NH}_2$  via ligações de H. À medida que o pH diminui, espera-se que o filme fique cada vez mais protonado (grupo  $\text{NH}_2$  convertido em  $\text{NH}_3^+$ ) e duas mudanças significativas ocorrem no espectro: o pico 1 (banda larga atribuída ao estiramento  $\text{NH}_3^+$  dos grupos protonados) e o pico 6 aumentam gradualmente de intensidade. Conforme descrito na seção 6.3.1, o pico 6 é atribuído a moléculas de água interagindo via ligações de H com o grupo amina protonado ( $\text{NH}_3^+ \dots \text{OH}_2$ ). Provavelmente essas ligações de H são mais fortes que aquelas que envolvem apenas moléculas de água, produzindo assim uma frequência do estiramento OH ainda mais baixa. É interessante notar que há ainda a presença significativa dos picos 8 e 9 em toda a faixa de pHs. Ambos indicam a presença de desordem na rede de ligações de H das moléculas de água na interface. Portanto, embora haja um ordenamento preferencial (orientacional) da água, sua rede de ligações de H não é significativamente ordenada (tipo gelo), mas mantém ainda um caráter desordenado característico da água líquida. Isso está em contraste com o observado para interfaces altamente ionizadas, onde a água fica ordenada tanto do ponto de vista orientacional como também adquire um ordenamento da ligações de H (mais próximo do gelo).<sup>66</sup>

Uma discussão mais quantitativa dos espectros CH (picos 2 a 5) e da ionização da monocamada (indicada pela amplitude do pico 1) necessita de um espectro com maior detalhe nessa faixa (menor passo entre pontos do espectro) e uma varredura estendida na região de baixas frequências, para melhor visualizar o pico  $\text{NH}_3^+$  (pico 1). A figura 40 mostra essa região do espectro (2500 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ ) para valores de pH 7 e 12 e as tabelas 17 e 18 mostram os parâmetros extraídos dos ajustes de curvas.

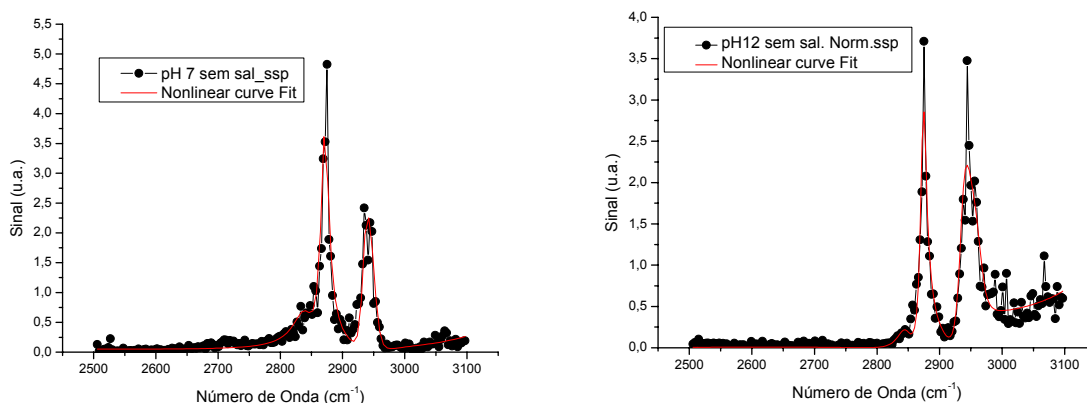


Figura 40 - Espectros dos filmes de Langmuir com pHs 7 e 12

Tabela 17 – Parâmetros obtidos da função *Nonlinear curve Fit* para pH 7

Picos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Amplitude	6,33	10,96	14	11,19	-13,46	0	-95,5	-91	19
Frequência	2916	2841	2870	2934	2950	3200	3271	3475	3685
Largura	87,68	19,91	8,2	9,27	12,63	102,38	35	40	70

Tabela 18 – Parâmetros obtidos da função *Nonlinear curve Fit* para pH 12

Picos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Amplitude	0	6,61	10,09	15,39	-7,53	0	-101,62	-100	5
Frequência	2840	2845	2873	2936	2964	3110	3250	3450	3640
Largura	50	14,98	6,28	12,69	16	20	100	100	30

## 5.4 Espectros SFG dos filmes de Langmuir-Blodgett de ODA

Com o objetivo de comparar a estrutura do filme de ODA na superfície da água e depois de transferido para um substrato sólido, foram fabricados filmes LB de ODA sobre substratos de vidro, transferidos a pressão constante de 40 mN/m em subfase e valores de pH 2.7; 7 e 12. De acordo com os espectros da figura 41, obtidos em subfase sem NaCl e valores de pH 2.7; 7 e 12, estão presentes 5 ressonâncias em polarização SSP, cuja nomenclatura e atribuições são os respectivos números de ondas e atribuições são discutidos e listados abaixo. Quatro deles são os mesmos atribuídos à cadeia alquila na seção 6.3.1, mas um pico adicional da cadeia precisa ser considerado (pico 10).

- Picos 1, 2, 4 e 5: quatro picos estreitos atribuídos à cadeia alquila,<sup>62</sup> respectivamente em aproximadamente:  $2844\text{ cm}^{-1}$  representando o estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , em  $2872\text{ cm}^{-1}$  há um pico do estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_3$ , que é desdobrado por ressonância de Fermi com o sobretom do modo de dobramento  $\text{CH}_3$  simétrico e dá origem ao pico em  $2940\text{ cm}^{-1}$  e finalmente o pico em  $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$  devido aos estiramentos anti-simétricos do grupo  $\text{CH}_3$  que não são resolvidos.
- Pico 3: uma banda larga em torno de  $\sim 2902\text{ cm}^{-1}$ , que aparece tanto em baixos valores como em altos valores de pHs e que é observada nos espectros IR de aminas protonadas.<sup>61</sup> Portanto, atribuímos essa banda ao estiramento simétrico do grupo  $\text{NH}_3^+$  da ODA protonada. Um pico relativamente largo em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a uma ressonância de Fermi do estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$  com sobretom de seu modo de dobramento simétrico.<sup>62</sup> Esse pico não foi considerado nos ajustes anteriores pois a incerteza ao determiná-lo era grande, devido à presença da contribuição larga do pico 1 ( $\text{NH}_3^+$ ). Note que esse pico 3 está presente em todos os valores de pH e portanto não pode ser atribuído aos grupos ionizados  $\text{NH}_3^+$  (pico 1), além dele ser bem mais estreito que o pico 1.

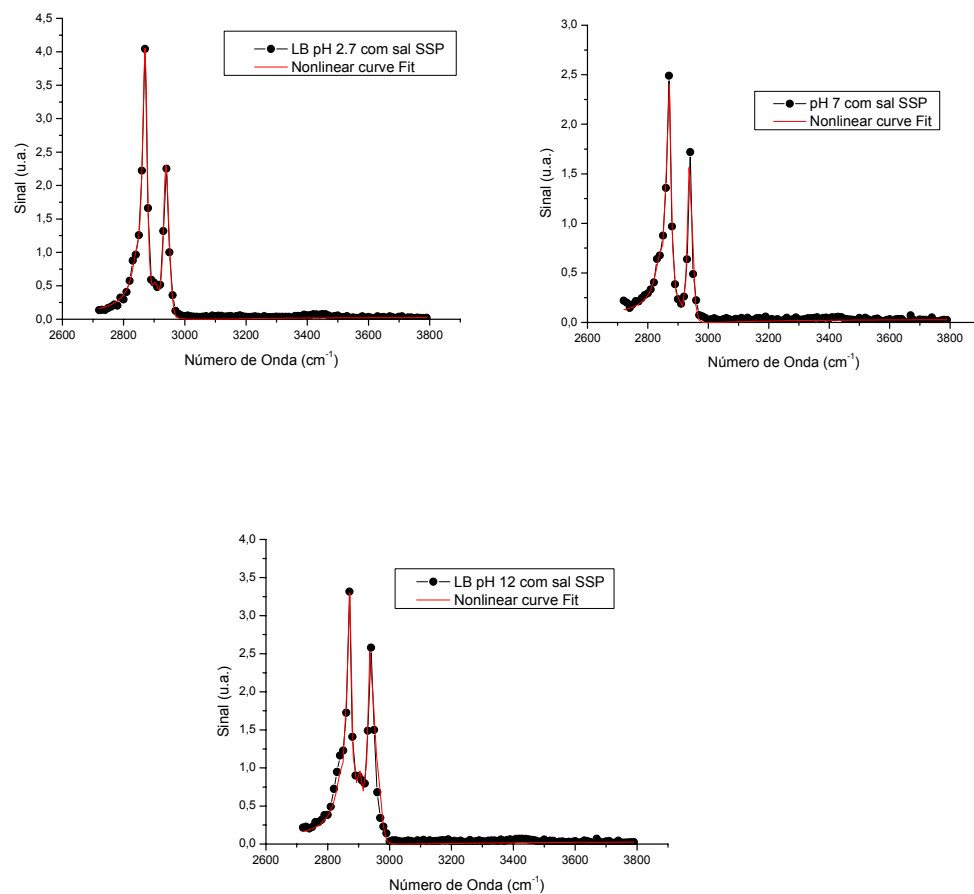


Figura 41 - Espectros do filme de Langmuir-Blodgett com pHs 2.7; 7 e 12

Tabela 19 – Parâmetros obtidos da função *Nonlinear curve Fit* para pHs 2.7; 7 e 12

	pH 2.7	pH 7	pH 12
$\chi_{NR}^{(2)}$	-0,19	-0,19	-0,19
<b>B<sub>1</sub></b>	2,1	2,2	2,1
$\Gamma_1$	11,74	11,22	11,3
$\omega_1$	2845	2842	2844
<b>B<sub>2</sub></b>	17	13,5	13,7
$\Gamma_2$	9,6	9,82	9,46
$\omega_2$	2872	2871	2873
<b>B<sub>3</sub></b>	8,05	6,08	12
$\Gamma_3$	16,9	20	16,69
$\omega_3$	2903	2900	2902
<b>B<sub>4</sub></b>	16,5	14,5	16,3
$\Gamma_4$	11,26	10	11,79
$\omega_4$	2936	2936	2935
<b>B<sub>5</sub></b>	-10,12	-11	-10,12
$\Gamma_5$	15	15,5	15,5
$\omega_5$	2954	2950	2974

A Tabela 19 lista os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros SFG à equação 58, resumem as atribuições das ressonâncias observadas nos espectros SFG dos Filmes de Langmuir-Blodgett da ODA.

Pode-se notar em todos os espectros as ressonâncias relativamente estreitas dos grupos CH da cadeia alquila da ODA (picos 1, 2, 3, 4 e 5). Desses picos, os pico 1 e 3 relativos ao estiramento simétrico do grupo CH<sub>2</sub>, característico da presença de defeitos *gauche* na cadeia<sup>62</sup> é sempre maior que os outros picos devidos ao grupo metila (CH<sub>3</sub>) terminal da cadeia (picos 2, 3 e 4). Isso indica que as cadeias alquila estão bem estendidas, na sua maioria com a conformação *all trans*, levando a um bom ordenamento orientacional dos grupos metila e também a uma pequena contribuição dos grupos metileno (CH<sub>2</sub>). De acordo com os espectros obtidos dos filmes de Langmuir-Blodgett, a amplitude, a largura e o número de onda praticamente não sofreram uma variação significativa em função do pH, conforme mostra a razão das amplitudes dos estiramentos simétricos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (pico 2 / pico 3), listadas nas tabela 20.

**Tabela 20 – Razão das amplitude dos estiramentos  $\text{CH}_{2\text{Sim}}$  e  $\text{CH}_{3\text{Sim}}$  em função do pH**

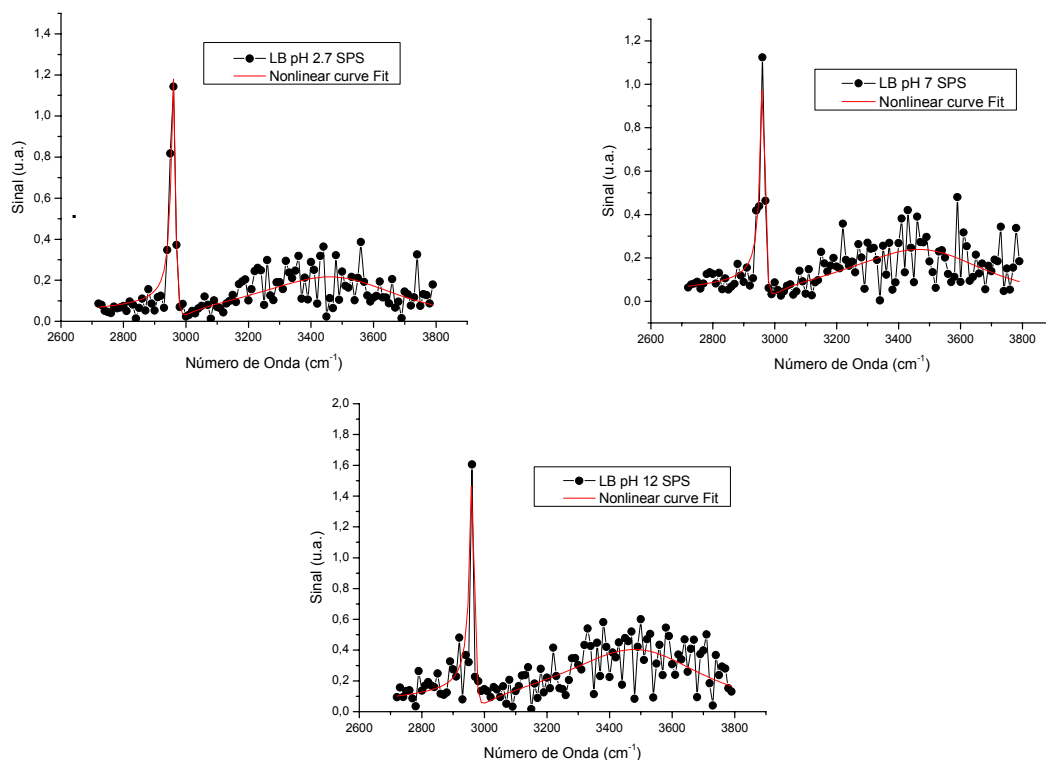
$\text{CH}_{2\text{Sim}} / \text{CH}_{3\text{Sim}}$	<b>1,21</b>	<b>0,95</b>	<b>1,05</b>
<b>pH</b>	2.7	7	12

Desta forma foi possível confirmar que a ODA forma um filme altamente compactado ao ser transferido para o substrato em altas pressões de superfície, independente do pH da subfase. Isso ocorre apesar do aumento da solubilidade da ODA em baixos pHs devido ao fato de manter-se constante a pressão de superfície em um valor relativamente alto (40 mN/m), que corresponde a um filme altamente compacto para todos os valores de pH utilizados.

Outra característica marcante em todos os espectros é a ausência da contribuição dos estiramentos OH e  $\text{NH}_2$ , independentemente do pH. Isto implica no momento em que ocorre a formação do filme de Langmuir-Blodgett, em que somente foram transferidas moléculas de octadecilamina, sem a presença de moléculas de água para a formação da monocamada. Na verdade, pode haver uma camada de água entre o substrato e o filme, mas essa água deve estar desordenada do ponto de vista orientacional, pois não contribui para o espectro SFG. Devido ao elevado ordenamento da monocamada das moléculas de octadecilamina. Da mesma forma, a ausência de contribuições dos grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}_3^+$  indicam que o grupo polar não possui um forte ordenamento ao longo da direção perpendicular ao substrato. Além disso, a ausência de contribuições do grupo  $\text{NH}_2$  tanto nos filmes de Langmuir como Langmuir-Blodgett sugerem que eles têm baixa atividade no espectro SFG, em que foi extremamente baixa de tal forma a não poder contribuir com um sinal ressonante.

De acordo com os espectros da figura 42 obtidos para filmes LB de ODA sobre vidro transferidos em subfases sem NaCl e valores de pH 2.7; 7 e 12, está presente apenas uma ressonância em polarização SPS, cujo respectivo número de ondas e atribuição é discutido a seguir e atribuída ao pico 5 ( $\sim 2963 \text{ cm}^{-1}$  devido aos estiramento anti-simétrico do grupo  $\text{CH}_3$  que não está resolvido). Uma segunda banda larga, muito fraca (note a diferença na escala vertical) é observada na região dos estiramentos OH da água, e vem de uma combinação dos picos 7 e 8 (que foi ajustado como sendo um único pico largo, devido à baixa relação sinal/ruído dessa banda). Ela indica que existe água intercalada no filme LB de ODA, mas sua orientação média está mais próxima do plano do substrato.





**Figura 42 - Espectros do filme de Langmuir-Blodgett com pHs 2.7; 7 e 12**

A tabela 21 apresenta uma comparação da razão das amplitudes dos estiramentos simétrico (na polarização SSP – pico 3) e assimétrico (na polarização SPS – pico 5) do grupo  $\text{CH}_3$  terminal da cadeia alquila em função do pH para os filmes Langmuir-Blodgett de ODA. Essa razão depende da orientação média do grupo metila, e seu valor praticamente constante indica que a orientação dos filmes transferidos é independente do pH da subfase.

**Tabela 21 – Comparação entre as amplitudes do  $\text{CH}_3_{\text{SIM}}$  sobre  $\text{CH}_3_{\text{ASSIM}}$  em função do pH**

$\text{CH}_3_{\text{SIM}} / \text{CH}_3_{\text{ASSIM}}$	<b>1,59</b>	<b>1,57</b>	<b>1,27</b>
<b>pH</b>	<b>2.7</b>	<b>7</b>	<b>12</b>

De acordo com as isotermas obtidas em meios ácidos e alcalinos (figuras 28 e 29), vale a pena ressaltar que para subfase aquosa em meio básico (com  $\text{pH} > 9.5$ ) não interfere na dissolução da ODA, desta forma apresenta uma área máxima ocupada pela ODA antes de iniciar o colapso é de  $20 \text{ \AA}^2$  por molécula e a pressão

de superfície está em 60 mN/m. As isotermas com  $\text{pH} < 8.2$  apresentaram uma fase mais expandida (pressão significativa com áreas maiores), devido à ionização da monocamada que leva a repulsão eletrostática entre os grupos polares. É possível observar que a área mínima (logo antes do colapso) diminui, indicando que a subfase dissolve parcialmente as moléculas de ODA.

Foi mencionado que os filmes de Langmuir dissolveram mais rápido a medida que há uma diminuição do pH da subfase aquosa, para a fabricação dos filmes de Langmuir-Blodgett mesmo com esta dissolução da monocamada na subfase aquosa foi possível formar uma monocamada perfeita no substrato sólido pelo fato de manter constante a pressão de superfície. Desta forma, os espectros obtidos para os filmes de Langmuir-Blodgett em pH 2.7; 7 e 12 não apresentaram diferenças em relação a sua amplitude, largura e no número de onda em que se encontra os seus respectivos picos.

## 6 CONCLUSÕES

Os objetivos específicos do projeto deste trabalho foram: estudar filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de aminas anfífilas de cadeia longa via espectroscopia SFG, investigar o grau de ionização das aminas de cadeia longa em função do pH da subfase e da força iônica, e estudar a interação da água com o filme de Langmuir da amina anfífila. Os objetivos propostos foram satisfatoriamente alcançados e concluídos de acordo com os resultados obtidos. Ficou evidente nos resultados dos filmes de Langmuir que em meios alcalinos ( $\text{pH} > 9.5$ ) a monocamada da ODA formou-se perfeitamente de forma compacta, com as moléculas altamente distendidas (poucos defeitos *gauche*). A água interage com a monocamada neutra via ligações de H com os grupos  $\text{NH}_2$  e forma uma camada com alto grau de orientação perpendicular à superfície, mas relativamente desordenada do ponto de vista da rede de ligações de H (como na água líquida). No entanto, conforme ocorreu a redução do pH (subfases ácidas) esta monocamada ioniza-se (formando grupos  $\text{NH}_3^+$ ), o que causa uma repulsão eletrostática entre eles, levando a um filme mais expandido e conseqüentemente com maior concentração de defeitos *gauche* nas cadeias alquila. Além disso, a maior ionização do grupo polar leva a um aumento da solubilidade em que foi dissolvendo de tal forma que as moléculas da ODA que permaneceram na interface foram se inclinando (defeitos *gauche*) em subfases com pH ácidos, conseqüentemente os espectros durante as medições tornaram mais difíceis de serem obtidos, tornando o filme de Langmuir instável na escala de tempo de dezenas de minutos. Entretanto, a estrutura da água interfacial continua orientada pelas ligações de H com os grupos  $\text{NH}_3^+$ , que puderam ser identificadas nos espectros SFG em pHs baixos, mas desordenada do ponto de vista da rede de ligações de H como na água líquida. Pôde-se monitorar diretamente o grau de protonação do grupo amina em função do pH pela intensidade do modo de estiramento do grupo  $\text{NH}_3^+$ , e verificou-se que a ionização da monocamada depende do pH local da interface, que por sua vez é alterado pela ionização da monocamada e é sensível à força iônica da subfase. Assim, o pH onde a monocamada que está ionizada pela metade ocorre em pHs menores que o  $\text{pK}_b$  da ODA, mas é mais próximo deste quando a força iônica é maior.

A dificuldade em construir filmes de Langmuir-Blodgett em meios ácidos não foram encontradas, pois a estrutura destes filmes estavam bem compactadas, com poucos defeitos *gauche* independente do pH da subfase, foi estabelecida uma pressão de superfície constante (antes da formação do colapso) durante a formação transferência do filme para o substrato, sendo um fator fundamental para a compactação da monocamada. Há pouca água incorporada aos filmes LB, e ela encontra-se com orientação média mais próxima ao plano da superfície. O grupo polar também não possui um elevado grau de ordenamento no filme LB, em contraste com o filme de Langmuir a baixos pHs. Desta forma, os espectros obtidos para os filmes de Langmuir-Blodgett não apresentaram diferentes parâmetros (amplitude, largura e número de onda em cada pico) em função do pH da subfase aquosa.

Esses resultados ainda são bastante limitados, e poderíamos explorar muitos outros aspectos. Por exemplo, poderíamos obter espectros SFG em mais valores de pH e ajustar a ionização da monocamada obtida experimentalmente em função do pH a um modelo teórico. Com isso, seria possível extrair o  $pK_b$  da monocamada de ODA e comparar com seu valor em solução, verificando assim a influência do ambiente químico no seu valor. Um outro aspecto interessante é o máximo de solubilidade em água da ODA no pH 4, relatado na literatura e por nós confirmado nas isotermas. Na figura 29, (isotermas em meios ácidos) foi possível visualizar que as isotermas em pH 3 e 4 estão em posições invertidas, no entanto de acordo com o trabalho realizado da referência 60, esta mesma inversão também está presente. Este fenômeno ainda está sem uma possível explicação para este comportamento, e talvez um estudo mais específico para este comportamento possa ser investigado pela espectroscopia SFG.

## Referências

1 SOMORJAI, G. A. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. New York: John Wiley & Sons, 1994.

2 NYFFENEGGER, R. M.; PENNER, R. M. Nanometer-scale surface modification using the probe modification using the scanning probe microscope: progress since 1991. *Chemical Reviews*, v. 97, n. 4, p. 1195-1230, 1997.

3 SMITH, R. K.; LEWIS, P. A.; WEISS, P. Patternig self-assembled monolayers, *Progress in Surface Science*, v. 75, n. 1-2, p. 1-68, 2004.

4 ZIEGLER, C.; GOPEL, W. Biosensor development. *Current Opinion Chemical Biology*, v. 2, n. 5, p. 585-591, 1998.

5 MENON, A. K.; GUPTA, B. K. Nanotechnology: a data storage perspective. *Nanostructures Materials*, v. 11, n. 8, p. 965-986, 1999.

6 NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger: principles of biochemistry*. New York: Worth Publishers, 2000.

7 HULBERT, A. J.; ELSE, P. L. Membranes as possible pacemakers of metabolism. *Journal of Theoretical Biology*, v. 199, n. 3, p. 257-274, 1999.

8 JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. *Biologia celular e molecular*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1991.

9 CAJAL, Y.; ALSINA, M. A.; REIG, F.; RODRIGUEZ, L.; MESTRES, C.; HARO, I. Interaction of a multiple antigenic peptide of hepatitis A virus with monolayers and bilayers of acidic, basic, and zwitterionic phospholipids. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 198, n.1, p. 78-86, 1998.

10 MARTINI, M. F.; DISALVO, E. A. Influence of electrostatic charges and non-electrostatic components on the adsorption of an aspartyl protease to lipid interfaces. *Colloids and Surfaces B - biointerfaces*, v. 22, n. 3, p. 219-226, 2001.

11 CHOU, J. J.; KAUFMAN, J. D.; STAHL, S. J.; WINGFIELD, P. T.; BAX, A. Micelle-induced curvature in a water-insoluble hiv-1 env peptide revealed by NMR dipolar coupling measurement in stretched polyacrylamide gel. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 11, p. 2450-2451, 2002.

12 BORISSEVITCH, G. P.; TABAK, M.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Interaction of dipyrindamole with lipids in mixed Langmuir monolayers. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-biomembranes*, v. 1278, n. 1, p. 12-18, 1996.

13 ALLINGER, N. L. *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1978.

14 KOROLKOVAS, A. *Química Farmacêutica*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1982.

15 BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. New York: Academic Press, 2004.

16 BLOEMBERGEN, N. *Nonlinear Optics*. New York: Addison-Wesley, 1992.

17 SUTHERLAND, R. L., *Handbook of Nonlinear Optics*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.

18 COULTHUP, N. B., WIBERLEY, S. E., DALY, L. H. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, San Diego, 1990.

19 SHEN, Y. R. Surfaces properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. *Nature*, v.337, p. 519-525, 1989. doi:10.1038/337519a0

20 SHEN, Y. R. A Few Select Applications of Surface Nonlinear Optical Spectroscopy. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 93, n. 2, p 12104-12111, 1996.

21 SHEN, Y. R., *Nonlinear spectroscopy for molecular structure determination*. Editado por R. W. Field, E. Hirota, J. P. Maier, S. TSUCHIYA. Oxford: Blackwell Science, 1998.

22 FISCHER, P.; BUCKINGHAM, A. D. Surface Second-Order Nonlinear Optical Activity. *Optical Society of America B*, v.15, n. 12, p 2951-2957, 1998.

23 BLOEMBERGEN, N.; PERSHAN, A. D. Light waves at the boundary of nonlinear media. *Physical Review*, v. 128, n.2, p. 606-622, 1962.

24 SHEN, Y. R. Surfaces Probed by Nonlinear Optics. *Surface Science*, v. 299-300, n. 1, p. 551-562, 1994.

25 CHEN, X.; CLARKE, M. L.; WANG, J.; CHEN, Z. Sum frequency generation vibrational spectroscopy studies on molecular conformation and orientation of biological molecules at interfaces. *International Journal of Modern Physics B*, v.19, n.1, p. 691-713, 2005.

26 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York: John Wiley & Sons, 1991.

27 SHEN, Y. R.; HUNT, J. H.; GUYOT-SIONNEST, P. Observation of C-H stretch vibrational of monolayers of molecules optical sum-frequency generation. *Chemistry Physics Letters*, v.133, n. 3, p. 189-192, 1987.

28 LAMBERT, A. G.; DAVIS, P.B.; NEIVANDT, D. J.; Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: a tutorial review. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 40, n. 2, p. 103-145, 2005.

29 STRAUSS, H. L.; SNYDER, R. G. C-H Stretching Modes and the structure of *n*-alkil chains. 1. long, disordered chains. *Journal of Physical Chemistry*, v. 86, n. 26, p. 5145-5150, 1982.

30 STRAUSS, H. L.; SNYDER, R. G.; MACPHAIL, R. A. C-H Stretching modes and the structure of *n*-alkil chains. 2. long, all-trans chains. *Journal of Physical Chemistry*, v. 88, n. 3, p. 334-341, 1984.

31 HIMMELHAUS, M.; EISERT, F.; BUCK, M.; GRUNZE, M. Self-assembly of *n*-alkanethiol monolayers. a study by ir-visible sum frequency spectroscopy (SFG). *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 3, p.576-584, 2000.

32 LEBAS, J.-M.; G-LAGRANGE, C.; JOSIEN, M-L. Étude comparée des spectres de vibration dès déviés *p*-disubstitués du benzène, *Spectrochimica Acta*, v. 15, n. 1, p. 225-235, 1959.

33 ROBERTS, G. *Langmuir-Blodgett Films*. New York: Plenum Press, 1990.

34 BONARDI, C. *Potenciais de superfície de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett*. 1995. 75 f. Dissertação (mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

35 FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB.) *Química nova*, v. 28, n. 3, p. 502-510, 2005.

36 HO K. C.; TSOU, Y. H. Chemiresistor-type NO gas sensor based on nickel phthalocyanine thin films. *Sensors and Actuators B: chemical*, v.77, n.1-2, p. 253-259, 2001.

37 AROCA, R.; THEDCHANAMOORTHY, A. Vibrational studies of molecular organization in evaporated phthalocyanine thin solid films. *Journal Chemistry of Materials*, v. 7, n. 1, p. 69-74, 1995.

38 DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes *Physics Reports*, v. 409, n. 2, p. 47-99, 2005.

39 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

40 IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v.363, n. 6430, p. 603-605, 1993.

41 BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B*, v. 119, n. 2, p. 105-118, 2005.

42 THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, v. 61, n. 13, p. 1899-1912, 2001.

43 CHARLIER, J. C. Defects in Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, v. 35, n. 12, p. 1063-1069, 2002.

44 JIA, L.; ZHANG, Y.; LI, J.; YOU, C.; XIE, E. *J. Applied Physics*, v.104, 2008.



45 SUN, Y. P.; FU, K.; LIN, Y.; HUANG, W. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Accounts of Chemical Research*, v.35, n. 12, p. 1096-1104, 2002.

46 CHEN, J.; HAMON, M. A.; HU, H.; CHEN, Y.; RAO, A. M.; EKLUND, P.C.; HADDON, R. C. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, v. 282, n. 5386, p. 95-98, 1998.

47 MICHELSON, E. T.; CHIANG, I. W.; ZIMMERMAN, J. L.; BOUL, P. J.; LOZANO, J.; LIU, J.; SMALLEY, R. E.; HAUGE, R. H.; MARGRAVE, J. L. Solvation of Fluorinated Single-Wall Carbon Nanotubes in Alcohol Solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.103, n. 21, p.4318, 1999.

48 CHEN, J.; RAO, A. M.; LYUKSYUTOV, S.; ITKIS, M. E.; HAMON, M. A.; HU, H.; COHN, R. W.; EKLUND, P. C.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E.; HADDON, R. C. Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, v.105, n. 13, p. 2525-2528, 2001.

49 RIGGS, J. E.; GUO, Z.; CARROLL, D. L.; SUN, Y. P. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, v.122, n. 24, p.5879-5880, 2000.

50 RIGGS, J. E.; WALKER, D. B.; CARROLL, D. L.; SUN, Y. P. Optical Limiting Properties of Suspended and Solubilized Carbon Nanotubes. *Journal of the Physical Chemistry B*, v.104, n. 30, p. 7071-7076, 2000.

51 BAHR, J. L.; YANG, J.; KOSYNNIKIN, D. V.; BRONIKOWSKI, M. J.; SMALLEY, R. E.; TOUR, J. M. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: a bucky paper electrode. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 27, p. 6536-6542, 2001.

52 LIN, Y.; RAO, A. M.; SADANADAN, B.; KENIK, E. A.; SUN, Y. P. functionalizing multiple-walled carbon nanotubes with aminopolymers. *Journal of Physical Chemistry B*, v.106, n. 6, p.1294-1298, 2002.

53 HUANG, W.; LIN, Y.; TAYLOR, S.; GAILLARD, J.; RAO, A. M.; SUN, Y. P., Sonication-assisted functionalization and solubilization of carbon nanotubes. *Nano Letters*, v. 2, n. 3, p. 231-234, 2002.

54 ZUCOLOTTO, V.; BARBOSA NETO, N.M.; RODRIGUES JUNIOR, J.; CONSTANTINO, C. J. L.; ZÍLIO, S. C.; MENDONÇA, C.R.; AROCA, R. F.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Photoinduced phenomena in layer-by-layer films of poly(allylamine hydrochloride) and brilliant yellow azodye. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 4, n. 7, p. 855-860, 2004.

55 GOODING, J. J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: a review on electrochemistry and applications for sensing. *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 15, p. 3049-3060, 2005.

56 HE, J-A.; BIAN S.; LI, L.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S. K.; SAMUELSON, L. A. Surface relief gratings from electrostatically layered azo dye films. *Applied Physics Letters*, v. 76, n. 22, p. 3233-3235, 2000.

57 KHOPADE, A. J.; CARUSO, F. Stepwise self-assembled poly(amidoamine) dendrimer and poly(styrenesulfonate) microcapsules as sustained delivery vehicle. *Biomacromolecules*, v. 3, n. 6, p. 1154-1162, 2002.

58 LVOV, Y.; HAAS H.; DECHER, G.; MÖHWALD, H. X-ray analysis of ultrathin polymer films self-assembled onto substrates. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 198, n. 3, p. 89-91, 1993.

59 PETTY, C. *Langmuir-Blodgett Films*. Cambridge: Cambridge University, 1996.

60 ALBRECHT, O.; MATSUDA, H.; EGUCHI, K. Main and tilt transition in octadecylamine monolayers. *Colloids and Surfaces A*, v. 284-285, n. 1, p. 166-174, 2006.

61 VIDYADHAR, A.; HANUMANTHA, K.; CHERNYSHOVA I.V. Mechanisms of amine-feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. *Colloids and Surfaces A*, v. 214, n. 1, p. 127-142, 2002.

62 MAECHILING, C. R.; KLINER, D. A.; KLENERMAN, D. Sum frequency spectra in the C-H stretch region of adsorbates on iron. n, v. 47, n. 2, p. 167-172, 1993.

63 TIAN, C.; SHEN, Y. Comment on vibrational response of hydrogen bonded interfacial water is dominated by intramolecular coupling. *Physical Review Letters*, v. 101, n. 13, p. 1, 2008

64 SOVAGO, M.; CAMPEN, R. K.; WURPEL, G. W. H. Vibrational response of hydrogen-bonded interfacial water is dominated by intramolecular coupling. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 17, p. 173901, 2008.

65 BECRAFT, K. A.; RICHMOND, G. L. In Situ vibrational spectroscopic studies of the  $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}$  interface. *Langmuir*, v.17, n.1, p. 7721-7724, 2001.

66 MIRANDA, P.; DU, Q.; SHEN, Y. Interaction of water a fatty acid Langmuir film. *Chemical Physics Letters*, v. 286, n.1-2, p. 1-8, 1998.

67 SHEN, Y.; OSTROVERKHOV, V. Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: polar orientation of water molecules at interfaces. *Chemical Reviews*, v.106, n. 4, p. 1140-1154, 2006.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)