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

Paulo Licenio Franzen

Desenvolvimento e aplicação da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos

São Carlos – SP
2008

Paulo Licenio Franzen

Desenvolvimento e aplicação da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio

São Carlos
2008

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Franzen, Paulo Licenio

Desenvolvimento e aplicação da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos./Paulo Licenio Franzen; orientador Sergio Carlos Zilio.-- São Carlos, 2008.

131 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Espalhamento hiper-Rayleigh 2. Hiperpolarizabilidade 3. Solvatação. 4. Trem de pulsos. I. Título.

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13560-970 São Carlos, SP

Fone/Fax (16) 3373-9777
www.ifsc.usp.br
svposgrad@ifsc.usp.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Paulo Licênio Franzen

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Física Básica.

Aprovado em: 30/06/2008

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior

Instituição: UNIVASF

Assinatura

Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad

Instituição: IPEN

Assinatura

Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia

Instituição: UFRGS

Assinatura

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Sérgio Carlos Zílio, que teve a imensa paciência de me aturar e orientar. Agradeço pelas idéias, sugestões e críticas construtivas, que me possibilitaram adquirir uma boa experiência em óptica não linear durante o doutorado e também no mestrado.

Ao professor Dr. Lino Misoguti, agradeço pelos conselhos e pela capacidade de sempre contribuir com uma boa idéia quando há dificuldades experimentais

Agradeço ao professor Dr. Cleber Renato Mendonça pelas discussões e opiniões, que me ajudaram a ser mais prático e objetivo na condução dos experimentos.

Também agradeço ao Dr. Leonardo De Boni, pelas sugestões e idéias, e pelo auxílio na elaboração de softwares. Mas acima de tudo pela amizade e pelo apoio moral.

Ao Dr. Pablo J. Gonçalves, pelas inúmeras discussões e idéias, pelas amostras de porfirina, pelo apoio neste trabalho e pela ajuda com as cervejas.

Ao professor Dr. Newton M. Barbosa Neto, por possibilitar a medida de várias moléculas e pelas discussões dos resultados.

Agradeço à Doutora Débora T. Balogh pela paciência, pelas amostras de dianilina e por vários solventes utilizados durante este trabalho.

Aos colegas Marcos, Ubaldo e Daniel, pelas animadas conversas e discussões. Aos demais colegas e amigos do Grupo de Fotônica; todos ajudaram de uma forma ou outra na condução deste trabalho.

Um agradecimento especial aos familiares e amigos não mencionados diretamente na lista acima, mas não menos importantes como fatores de motivação.

Ao IFSC e à USP e aos órgãos de fomento: Capes, Fapesp, CNPq e Finep.

Resumo

FRANZEN, P. L. *Desenvolvimento e aplicação da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos*. 2008. 131 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

Nesta tese apresentamos uma extensão da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS) e sua aplicação para o estudo dos mecanismos que interferem na primeira hiperpolarizabilidade molecular (β). Utilizamos um laser Nd:YAG, Q-switched e mode-locked como bombeio para excitar as amostras. Este laser emite pulsos de 100 ps modulados por uma envoltória de Q-switch. A saída é uma sequência de pulsos com intensidades que acompanham a forma da envoltória. Usamos este trem de pulsos para excitar as amostras na medida de espalhamento hiper-Rayleigh, e um sistema de detecção com resolução temporal suficiente para resolver cada pulso independentemente. Esta modalidade de bombeio permitiu eliminar o controle mecânico da intensidade, o que reduziu o tempo necessário para a medida e melhorou a estabilidade nas condições experimentais. O método com trem de pulsos proporciona meios de identificar contribuições luminescentes e evitar valores superestimados para a primeira hiperpolarizabilidade. Realizamos testes medindo a molécula de paranitroanilina em vários solventes e verificamos muito boa reprodutibilidade dos valores da literatura. Comparamos os resultados medidos com valores calculados a partir do método de Hartree-Fock e corrigimos o engrandecimento por ressonância utilizando um modelo de dois níveis. A comparação entre valores teóricos e experimentais teve uma diferença média de 15%. Um estudo análogo para a molécula de dianilina não reproduziu os valores experimentais e atribuímos a falha à inaplicabilidade do modelo de dois níveis para medidas no regime ressonante. Também estudamos a primeira hiperpolarizabilidade nas porfirinas TDMImP e TPPS₄, sob a forma base livre e formando complexos com Zn²⁺, Fe³⁺ e Mn³⁺. Para a TPPS₄ estendemos o estudo para observar os efeitos da protonação na base livre e da formação de μ -*oxo* dímeros na FeTPPS₄ e as alterações causadas pela presença de micelas de CTAB. A comparação direta entre os resultados é dificultada em muitos casos pela diferença no engrandecimento por ressonância. Foi possível verificar que a presença de micelas tem o efeito de diminuir o valor de β na H₂TPPS₄ pH 7. As medidas de HRS em ambiente ácido (pH 4) corroboram com a literatura, indicando que a ocorre desprotonação na presença de micelas. Um estudo teórico e experimental dos três isômeros do aminofenol permitiu analisar os efeitos da posição relativa dos grupos radicais e do comprimento da conjugação sobre a primeira hiperpolarizabilidade. Verificamos que a alteração no caráter doador/aceitador para diferentes posições dos grupos radicais tem influência maior no valor de β do que o comprimento da conjugação. Utilizamos compostos com o ligante salen, com grupos laterais etano e DR1 e com ligantes H₂, Cu²⁺, Ni²⁺ e VO²⁺, para estudar como os diferentes grupos e complexos refletem diferenças no valor de β . Foi possível verificar que diferentemente da absorção linear e da seção de choque para dois fótons, o ligante com grupos radicais DR1 causam um aumento na primeira hiperpolarizabilidade que é muito maior do que a soma das contribuições individuais. Os complexos têm primeiras hiperpolarizabilidades maiores do que o ligante com H₂ e a comparação entre os dois grupos com diferentes radicais mostra que existe uma correlação entre os aumentos causados por diferentes complexos.

Palavras-chave: Espalhamento hiper-Rayleigh. Primeira hiperpolarizabilidade. Solvatação. Trem de pulsos.

Abstract

FRANZEN, P. L. *Development and application of the pulse train hyper-Rayleigh scattering technique*. 2008. 131 p. Thesis (Doctorate) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

This thesis reports an extension of the Hyper-Rayleigh scattering technique (HRS) and its application to study the mechanisms that contribute to the molecular first hyperpolarizabilities (β). We use a Nd:YAG laser, Q-switched and mode-locked, as pumping beam to excite the samples. The laser delivers 100 ps pulses modulated by a Q-switch envelope, and the output is a pulse sequence which intensities follow the shape of the envelope. This pulse train is used to excite the samples in a Hyper-Rayleigh scattering experiment and the signal for each mode-lock pulse is detected independently. This modality of pumping allows the removal of the mechanical intensity control, therefore reducing measurement time and improved experimental stability. The method with pulse train also provides means to identify luminescent contributions and avoid overestimated values for the first hyperpolarizability. We performed test measurements with *para*-nitroaniline in several solvents and verified very good reproducibility of literature values. We also compared the measured and calculated values, obtained with the Hartree-Fock method and corrected for resonance enhancement with a two level model. The comparison between theoretical and experimental values results in an average difference of 15%. Similar studies for the dianiline molecule failed to reproduce experimental values and we attributed the failure to the inadequacy of the of the two-level model to correct resonance enhancement. We also studied the first hyperpolarizability of the TDMImP and TPPS₄ porphyrins, in the free-base form and in complex with Zn²⁺, Fe³⁺ and Mn³⁺. For TPPS₄ we extended the study to observe the protonação effects in the free-base and the formation of μ -*oxo* dimmers in FeTPPS₄ complexes. The comparison between results from different compounds is hindered in most cases by different contributions from resonance enhancement. However, it was possible to verify that the presence of micelles has the effect of reducing the value of β on H₂TPPS₄ pH 7. The HRS measurements in acid environment (pH 4) corroborates with the literature, indicating that desprotonation occurs in the presence of CTAB micelles. A theoretical and experimental study of three aminofenol isomers allowed to verify the effects of the relative positions of radical groups and the conjugation length on the first hyperpolarizability. The results show that in this case the change in the donor/acceptor character for different positions of the radical groups is more important than the increase in one unit in the conjugation length. We also studied compounds with the salen ligand, observing the effects of different lateral groups (ethane and DR1) and different complexes (H₂, Cu²⁺, Ni²⁺ and VO²⁺) on the value of β . It was possible to verify that, differently than the linear absorption the two-photon cross section, the compounds with DR1 shows an increase in the first hyperpolarizability that is much larger than the sum of the individual contributions of DR1 groups. The metal complexes have larger first hyperpolarizabilities than the ligand and the enhancement produced by different complexes follows the same pattern for both radical groups. Even after the strong increase in β produced by the DR1 group, the much weaker effect of the complexes is preserved and measurable.

Keywords: Hyper-Rayleigh scattering. First hyperpolarizability. Solvation. Pulse train.

Sumário

Resumo	3
Abstract.....	5
Sumário.....	7
Lista de Figuras	13
Lista de Tabelas.....	19
1. Introdução.....	19
2. Óptica não linear.....	23
2.1. Óptica linear	24
2.2. Óptica não linear.....	27
2.3. Origem das não linearidades.....	32
2.3.1. Resposta não linear em materiais orgânicos.....	34
2.3.2. Outros tipos de moléculas	38
2.4. Efeitos do campo local	38
2.4.1. Estimativa do campo local em métodos computacionais	40
3. Espalhamento hiper-Rayleigh em soluções.....	43
3.1. EFISH	44
3.2. Solvatocromismo	45
3.3. Espalhamento hiper-Rayleigh em soluções (HRS)	46
3.3.1. Espalhamento microscópico	46
3.3.2. Espalhamento macroscópico	50
3.4. A técnica de medida de espalhamento hiper-Rayleigh.....	54
3.4.1. Montagem experimental	56
3.5. Espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos	60
3.5.1. Montagem experimental	61
3.6. Melhorias obtidas com a técnica de HRS com trem de pulsos.....	66
4. Primeira hiperpolarizabilidade da dianilina e da paranitroanilina.....	69
4.1. Procedimento experimental	70
4.2. Cálculos de química quântica	71
4.3. Resultados.....	74
4.3.1. Medidas de absorção	74
4.3.2. Medidas de espalhamento hiper-Rayleigh.....	79
4.3.3. Valores calculados	84
5. Porfirinas	93
5.1. Introdução.....	93
5.2. Porfirinas TPPS ₄ e TDMImP	95
5.3. Porfirinas TDMImP	97
5.4. Porfirinas TPPS ₄	99
6. Aminofenóis	107
6.1. Resultados e conclusões	108
7. Compostos salen.....	113
7.1. Resultados e conclusões	114
8. Conclusões e perspectivas	121
Referências	125

Lista de Figuras

Figura 2.1: Elétron ligado ao núcleo (fixo) por uma força de restauração elástica k e perturbado por um campo elétrico oscilante com polarização no sentido x .	25
Figura 2.2: Forma gráfica da equação (2.12), mostrando o comportamento da amplitude nas proximidades da ressonância do sistema da Figura 2.1. As escala e os parâmetros são arbitrários.	27
Figura 2.3: (a) Potencial hipotético para uma carga ou molécula (curva em contínua). A curva tracejada mostra a forma parabólica do potencial nas proximidades do ponto de equilíbrio r_0 . (b) A força como derivada dos potenciais em (a): a reta tracejada é linear com o campo e correspondente à forma parabólica. A curva em contínua mostra o desvio gradual da linearidade quando aumenta o deslocamento da posição de equilíbrio no potencial não harmônico.	33
Figura 2.4: Ilustração do processo de mobilidade eletrônica numa cadeia conjugada. A situação (a) corresponde ao estado da cadeia antes da aplicação do campo. Em (b) as ligações π são deslocadas devido a diferença de potencial entre as extremidades causada pelo campo externo.	34
Figura 2.5: Diagrama de energias para uma molécula orgânica típica, mostrando as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. As energias entre os estados não ligantes para π -antiligante tem energia mais baixa [19].	36
Figura 3.1: Molécula com o eixo de anisotropia representada no sistema de coordenadas molecular (ξ, η, ζ) e no do laboratório (X, Y, Z).	47
Figura 3.2: Montagem experimental básica para o experimento de HRS. P_1 = polarizador ou lâmina de $\lambda/2$, P_2 = polarizador, L_1 = lente de focalização do feixe, L_2, L_3 lentes de coleta do sinal, PMT = fotomultiplicadora, M_1 = motor de passo, D_1 = detector PIN.	57
Figura 3.3: Gráfico do coeficiente quadrático (CQ) em função da densidade medido para o DR1 em NMP. Os círculos abertos correspondem ao sinal medido sem correção para a absorção em 532 nm. Os pontos cheios após a correção.	58
Figura 3.4: Trem de pulsos do laser Antares. A envoltória de Q-switch, aproximadamente gaussiana, contém cerca de 30 pulsos de mode-lock com diferentes intensidades. Os pulsos de mode-lock aparecem alargados devido ao limite de resolução temporal (~ 1 ns) do detector utilizado.	61
Figura 3.5: Montagem experimental utilizada para medir HRS com trem de pulsos. B = bloqueador de feixe, P = polarizador, BS = divisor de feixe, L_1 = lente divergente, F_1 = filtro passa baixa, L_2 = lente convergente para recolimar o feixe, L_3 = lente de focalização, E = espelho, L_4 e L_5 = telescópio, F_2 = filtro passa banda, PMT = fotomultiplicadora.	62
Figura 3.6: Cópia da tela do computador durante a medida de uma molécula de porfirina (ver texto). A parte de baixo da tela também contém sinais de outras moléculas medidas anteriormente. O gráfico da razão entre o sinal e o quadrado da referência, que neste caso está fora de escala.	65
Figura 3.7: Sinal coletado para uma amostra de Rodamina 6G em etileno glicol, tal como é visto na tela do osciloscópio. A presença de luminescências com tempo de vida longo causa a superposição dos picos.	67
Figura 3.8: (a) Sinal de espalhamento hiper-Rayleigh de uma solução de <i>pNA</i> em metanol, após 4000 médias, tal como é visto tela do osciloscópio. (b) Intensidades relativas da referência e do sinal resultantes da medida de uma solução de <i>pNA</i> em metanol. A curva preta corresponde ao sinal da referência e a cinza ao sinal espalhado, onde se vê a dependência não linear.	68

Figura 4.1: Moléculas de <i>pNA</i> e dianilina otimizada no vácuo. (a) A molécula de paranitroanilina tem conformação planar. (b) Na molécula de dianilina, o grupo fenil forma um ângulo diedro de $129,7^\circ$ em relação ao plano definido pelo grupo p-diaminofenil.	70
Figura 4.2: Representação esquemática do modelo PCM. Em branco estão algumas das esferas que formam a cavidade para a molécula (no centro) [29].	73
Figura 4.3: Espectro de absorção da paranitroanilina em alguns solventes. Utilizamos duas lâminas de vidro unidas por uma gota da solução diluída entre elas. Esse método não permite obter valores absolutos para a absorbância.	74
Figura 4.4: Espectro de absorção da dianilina em NMP. A curva tracejada foi obtida com concentração de $5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A curva contínua foi obtida com 1/10 da concentração e 1/5 do caminho óptico.	76
Figura 4.5: Espectros de absorção da dianilina em vários solventes. As concentrações variam entre 2 e $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	76
Figura 4.6: Espectros de absorção da dianilina em DMSO, correspondentes a uma mesma concentração. Uma das amostras está no estado original (linha contínua), a outra foi dopada com ácido clorídrico. A quantidade de ácido adicionado foi calculada para protonar cerca de 50% das moléculas.	77
Figura 4.7: Ajuste de múltiplas gaussianas para reproduzir o espectro de absorção da dianilina em DMSO.	78
Figura 4.8: Gráfico $\log(I_{2\omega}) \times \log(I_\omega)$ (pontos) dos sinais medidos para a paranitroanilina (a) e para a dianilina (b), ambas diluídas em DMSO. As linhas correspondem aos ajustes lineares.	80
Figura 4.9: Espalhamento hiper-Rayleigh para 5 diferentes concentrações de <i>pNA</i> dissolvido em NMP. A curva cujo sinal é o mais baixo corresponde ao solvente puro. Em (a), a intensidade do sinal de espalhamento em função do sinal da referência. Em (b) o gráfico da razão entre o sinal medido e o quadrado da intensidade da referência.	81
Figura 4.10: Gráfico dos valores experimentais (círculos) para a <i>pNA</i> obtidos por HRS e valores teóricos (triângulos) obtidos com o método RHF.	87
Figura 4.11: Valores da primeira hiperpolarizabilidade da dianilina em diferentes solventes. Pontos: valores experimentais obtidos por espalhamento hiper-Rayleigh. Triângulos: valores calculados com o método Hartree-Fock e corrigidos para a ressonância (ver texto).	90
Figura 5.1: Estrutura do anel porfirínico.	93
Figura 5.2: Estrutura das porfirinas TPPS ₄ (a) e TDMImP (b), ambas na forma de base livre.	96
Figura 5.3: Espectro de absorção das porfirinas TDMImP base livre (linha sólida) e ZnTDMImP (linha tracejada), ambas em DMSO. A densidade molecular está em torno de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e o caminho óptico é de 1 cm.	98
Figura 5.4: Gráfico da razão entre a intensidade do espalhamento e o quadrado do sinal da referência em função da concentração para as porfirinas H ₂ TDMImP (triângulos) e ZnTDMImP (pontos). O ajuste linear é mostrado pelas linhas retas.	98
Figura 5.5: Espectro de absorção da porfirina TPPS ₄ base livre. A cor preta corresponde ao pH neutro e a cinza àquela com pH 4,0. As curvas sólidas são os espectros na ausência de micelas, e as tracejadas na presença micelas.	100
Figura 5.6: Absorbância da TPPS ₄ complexada com Fe. As curvas sólidas correspondem às amostras na ausência de micelas, em pH 4,0 (preto) e pH 9,0 (cinza). As curvas tracejadas equivalem aos dois pHs na presença de micelas.	101
Figura 5.7: Absorbância das porfirinas TPPS ₄ com base Mn (preto) e Zn (cinza). Na presença de micelas os espectros mudam para aqueles mostrados pelas linhas tracejadas.	102

Figura 5.8: Resultado da medida de espalhamento hiper-Rayleigh das porfirinas TPPS ₄ pH 7,0 (triângulos) e pH 4,0 (pontos), base livre e na ausência de micelas. As linhas são ajustes lineares.	102
Figura 5.9: Resultado da medida de espalhamento hiper-Rayleigh das porfirinas TPPS ₄ pH 7,0 (a) e pH 4,0 (b), base livre e na presença de micelas.	103
Figura 6.1: Estrutura das três isômeros do aminofenol utilizadas neste trabalho.	107
Figura 6.2: Espectro de absorção no UV dos aminofenóis em etanol. A linha sólida corresponde ao <i>o</i> -aminofenol, a linha pontilhada ao <i>p</i> -aminofenol e a tracejada ao <i>m</i> -aminofenol.	108
Figura 6.3: Espectro de absorção dos aminofenóis em solução com etanol e caminho óptico de 1 cm. A linha sólida: <i>o</i> -aminofenol, a linha pontilhada: <i>m</i> -aminofenol e tracejada: <i>p</i> -aminofenol.	109
Figura 6.4: Gráfico dos coeficientes quadráticos em função da densidade molecular para o <i>p</i> -aminofenol (pontos) e para a <i>pNA</i> (triângulos), ambos em metanol. As retas são os ajustes lineares nos pontos experimentais.	110
Figura 7.1: O ligante salen, os substituintes M e os dois grupos radicais, R ₁ e R ₂ utilizados neste trabalho.	113
Figura 7.2: Espectros de absorção do ligante salen (curva sólida) com grupos radicais R ₁ em DMSO. Os demais espectros correspondem ao complexo formado com cobre (tracejado), níquel (pontilhado) e VO (traços e pontos). O quadro menor é uma ampliação da absorção entre 500 e 700 nm.	114
Figura 7.3: Espectros de absorção dos compostos salen com grupos R ₂ . A curva de absorção menos intensa corresponde à molécula de DR1. Todas as moléculas estão dissolvidas em NMP, com concentrações em torno de $1,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	115
Figura 7.4: Gráfico da razão entre os sinais medidos em função da concentração para a amostra de salen com radical R ₂	116
Figura 7.5: Forma gráfica dos dados da Tabela 7.2. Os círculos cheios correspondem aos complexos com o radical R ₂ e os círculos abertos ao R ₁	118

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Comprimento de onda dos máximos de absorção da <i>pNA</i> em diferentes solventes, ordenados de acordo com a polaridade do solvente.	75
Tabela 4.2: Valores de λ_{max} para as bandas B ₂ , B ₂ e B ₄ da dianilina, obtidos por ajuste de gaussianas aos espectros de absorção. Os solventes estão em ordem crescente de polaridade.	78
Tabela 4.3: Primeira hiperpolarizabilidade da <i>pNA</i> obtida pro espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos.	81
Tabela 4.4: Primeira hiperpolarizabilidade da dianilina em diferentes solventes medida com a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos.	83
Tabela 4.5 : Valores calculados com o método de Hartree-Fock para os momentos de dipolo e primeiras hiperpolarizabilidades da paranitroanilina.	84
Tabela 4.6: Resumo dos resultados das medidas e cálculos obtidos para a <i>pNA</i> dissolvida em diferentes solventes. A última coluna contém a diferença percentual entre os valores experimentais e teóricos.	86
Tabela 4.7: Valores teóricos e experimentais para a hiperpolarizabilidade da dianilina em diversos solventes. A última coluna é a diferença percentual entre os valores teóricos e experimentais.	88
Tabela 4.8: Valores teóricos e experimentais para a hiperpolarizabilidade da dianilina em diversos solventes. Os valores teóricos foram corrigidos com o fator de absorção calculado a partir do máximo das bandas de absorção, acrescidos de 102 nm.	89
Tabela 4.9: Valores teóricos e experimentais da primeira hiperpolarizabilidade das moléculas de dianilina e paranitroanilina solvatadas por diferentes solventes.	91
Tabela 5.1: Primeira hiperpolarizabilidade das porfirinas TDMImP (base livre) e ZnTDMImP medidas em DMSO e utilizando <i>pNA</i> em metanol como referência.	98
Tabela 5.2: Primeira hiperpolarizabilidade das porfirinas TPPS ₄ medidas com espalhamento hiper-Rayleigh.	104
Tabela 6.1: Valores experimentais e teóricos das primeiras hiperpolarizabilidades dos aminofenóis.	110
Tabela 7.1: Valores experimentais para a primeira hiperpolarizabilidade dos compostos derivados do ligante salen, com os grupos laterais etano (R ₁) e DR1 (R ₂).	117
Tabela 7.2: Valores da primeira hiperpolarizabilidade para compostos salen, corrigidos para o efeito da ressonância.	118

1. Introdução

A Óptica é uma área da Física bem estudada e estabelecida, que trata da geração, propagação e da detecção da luz. Os seus princípios foram estabelecidos ainda no século XIX e desde então não houve nenhuma mudança significativa nas leis que regem estes processos. A Mecânica Quântica trouxe mudanças na concepção da luz, mas as leis da Óptica continuaram as mesmas. Na segunda metade do século passado houve um progresso significativo que estendeu e rejuvenesceu a área da Óptica: a invenção do laser e a conseqüente observação de fenômenos não lineares. Uma nova subárea da óptica, a óptica não linear, passou a ser alvo de pesquisa, revelando uma série de fenômenos novos e interessantes.

A óptica não linear estuda a interação da luz com a matéria no regime de altas intensidades, no qual a resposta óptica passa a depender da intensidade [1]. O estudo do comportamento não linear só se tornou possível com o surgimento do laser, cuja luz é intensa o suficiente para desviar a resposta óptica da linearidade. O regime não linear é caracterizado por uma série de fenômenos que dependem do material, da fonte laser e do tipo de experimento que é conduzido [2]. O mais comum desses fenômenos é provavelmente a geração de luz no segundo harmônico da frequência incidente. Dessa forma, é possível estender o alcance da luz laser para regiões do espectro para as quais não existe material com capacidade de gerar luz laser de maneira eficiente. Outros efeitos não lineares podem ser utilizados com este propósito, como por exemplo a soma de frequências, a amplificação paramétrica e o deslocamento Raman [3].

Além das aplicações na pesquisa, a óptica não linear tem potencial para ser aplicada em muitas áreas. Nas telecomunicações por exemplo, há uma crescente necessidade de moduladores e dispositivos de chaveamento óptico mais rápidos. É possível construir tais dispositivos utilizando os efeitos da óptica não linear. Em geral, as aplicações requerem a

seleção de determinado efeito, em detrimento dos demais. Essa discriminação depende da maneira como o dispositivo é construído, mas a solução mais apropriada é utilizar um material que realce o efeito desejado. Com os materiais adequados será possível construir dispositivos ópticos integrados de maneira análoga ao que se faz em eletrônica [4]. A substituição dos elétrons por fótons nos circuitos implica em maior velocidade de processamento e baixa perda de energia. A exemplo da eletrônica, materiais com as características desejadas geralmente não estão disponíveis na natureza ou são ineficientes. A alternativa é sintetizar moléculas que correspondam às qualidades desejadas. Os compostos químicos que permitem flexibilidade de síntese e modificação estrutural são os materiais orgânicos. Moléculas orgânicas também tem o conveniente de terem propriedades ópticas que favorecem sua aplicação.

A manipulação da estrutura molecular para melhorar os efeitos da interação com a luz requer um estudo subsequente para se determinar a eficiência e a aplicabilidade do novo composto. Estes estudos necessitam de ferramentas de análise rápidas, eficientes e práticas para entender os mecanismos que interferem na não linearidade. Muitos desses mecanismos são bem conhecidos, e servem de guia para a síntese de novos compostos. Outras contribuições para a resposta não linear foram pouco estudados e precisam ser melhor compreendidas para otimizar os materiais para futuras aplicações.

Este trabalho se insere no contexto de otimizar técnicas de caracterização e no estudo dos mecanismos que são relevantes para a resposta não linear. No Capítulo 2 apresentamos uma introdução mais formal à óptica não linear. Utilizamos o modelo do oscilador não harmônico para estabelecer uma analogia com a resposta não linear. Também introduzimos brevemente os mecanismos conhecidos que interferem na não linearidade, dando ênfase às respostas microscópicas.

No Capítulo 3 discutimos a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh em soluções. Discutimos brevemente as técnicas mais importantes de medida de não linearidades microscópicas de segunda ordem. Descrevemos o espalhamento microscópico de segunda ordem e a técnica de medida de espalhamento hiper-Rayleigh. Também apresentamos uma nova técnica de medida utilizando trens de pulsos e discutimos seus benefícios.

No Capítulo 4 apresentamos os resultados do estudo de dois derivados da anilina. Utilizamos a técnica de hiper-Rayleigh com trem de pulsos e cálculos teóricos para determinar as primeiras hiperpolarizabilidades desses compostos. Apresentamos os resultados de maneira comparativa para as duas moléculas e de acordo com método utilizado no estudo.

No Capítulo 5 mostramos os resultados do nosso estudo da primeira hiperpolarizabilidade das porfirinas TDMImP e TPPS₄. Para a TDMImP apresentamos os valores da primeira hiperpolarizabilidade para a base livre e em complexo com Zn^{2+} . Para a TPPS₄ estudamos a forma base livre e também formando complexos com Fe^{3+} , Zn^{2+} e Mn^{3+} . Estudamos os efeitos da protonação e da formação de μ -*oxo* dímeros da TPPS₄ base livre e da complexada com Fe^{3+} , respectivamente. Também investigamos os efeitos da presença de micelas formadas por um agente surfactante sobre a não linearidade de segunda ordem destes compostos.

No Capítulo 6, apresentamos os resultados do estudo dos três isômeros do aminofenol, onde observamos a maneira como muda a primeira hiperpolarizabilidade em função da posição relativa dos grupos radicais. Comparamos os resultados experimentais com valores teóricos.

No Capítulo 7 analisamos os resultados experimentais de dois grupos de moléculas contendo o ligante salen e formando complexos com níquel, cobre e óxido de vanádio. Comparamos os resultados dos dois conjuntos de moléculas e avaliamos o efeito dos complexos sobre a primeira hiperpolarizabilidade.

Ao final, no Capítulo 8 apresentamos algumas conclusões e consideração sobre este trabalho e propomos algumas sugestões para estudos futuros.

2. Óptica não linear

Quando a radiação eletromagnética interage com um meio material, vários efeitos podem ser observados, dependendo da intensidade e da frequência da radiação, bem como do meio em consideração. No século XIX, J. C. Maxwell deduziu uma relação linear entre as propriedades ópticas e eletrônicas de um material, válida para regiões transparentes e em meios não magnéticos:

$$\varepsilon_r = n^2 \quad (2.1)$$

onde ε_r é a constante dielétrica (medida em relação ao vácuo) e n o índice de refração. A resposta óptica pode então ser alterada para produzir os efeitos desejados atuando sobre a estrutura eletrônica do meio. O uso dessa relação simples permitiu desenvolver dispositivos que encontraram muitas aplicações, utilizando as propriedades de birrefringência, refração ou absorção de materiais.

Maxwell também propôs que a interação entre a luz e a matéria poderia deixar de ser linear e se desviar da equação (2.1), se o campo aplicado for muito intenso. O efeito Kerr eletroóptico, descoberto em 1875, foi o primeiro efeito óptico não linear observado. A falta de fontes de luz suficientemente intensas impediu o progresso da óptica não linear pelos 100 anos seguintes. O passo decisivo para permitir o avanço foi dado em 1960, quando entrou em operação a primeira fonte de luz laser [5]. Este novo dispositivo inicialmente pôs à disposição dos pesquisadores campos ópticos da ordem de 10^5 V/m. Cerca de um ano depois, utilizando um laser de rubi pulsado, Franken *et al.* reportaram a observação da geração de segundo harmônico num cristal de quartzo [6]. Desde então, este experimento tem sido adotado como marco inicial para o nascimento da óptica não linear. Nos anos seguintes, a óptica não linear

passou a ser uma das áreas de pesquisa que mais cresceu, e continua crescendo até hoje. Muitas aplicações surgiram desde então, muitas estão em fase de teste, e ambiciosas aplicações para o futuro são esperadas.

A seguir introduziremos alguns conceitos básicos, com ênfase no que utilizaremos no decorrer dessa tese.

2.1. Óptica linear

A polarização ($\vec{P}$) é o momento de dipolo por unidade de volume. No regime linear ela é dada por [7]

$$\vec{P} = \epsilon_0 \vec{\chi} : \vec{E} \quad (2.2)$$

onde $\vec{\chi}$ é a susceptibilidade elétrica e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo. A susceptibilidade é uma grandeza tensorial, e suas componentes estão relacionadas à estrutura do material. No caso particular em que o meio é isotrópico e homogêneo, $\vec{\chi}$ é um escalar e está relacionada com a constante dielétrica (ϵ_r) da equação (2.1) por $\epsilon_r = 1 + \chi$.

A analogia com o oscilador harmônico é útil para entender como a luz se propaga e interage com o meio. Um elétron ligado a um núcleo pesado e forçado a oscilar por um campo externo pode ser descrito por um oscilador de Lorentz amortecido [8]. Consideremos um sistema como ilustrado na Figura 2.1, com o núcleo e o elétron orientados na direção da coordenada x . Um campo com forma $E = E_0 e^{-i\omega t}$, polarizado na direção x , perturba o elétron. Neste caso unidimensional podemos omitir a notação vetorial. A equação de movimento para este sistema é dada por:

$$m \frac{dx^2}{dt^2} + m\Gamma \frac{dx}{dt} + kx = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.3)$$

Figura 2.1: Elétron ligado ao núcleo (fixo) por uma força de restauração elástica k e perturbado por um campo elétrico oscilante com polarização no sentido x .

Na equação (2.3), m e e são respectivamente a massa e a magnitude da carga do elétron, Γ é o coeficiente de amortecimento e k é a constante de força da mola. O termo de amortecimento é consequência da emissão de radiação por uma carga acelerada. O fator k pode ser convenientemente descrito em termos da frequência angular natural (ω_0) como $k = m\omega_0$. Uma solução tentativa da equação de movimento pode ser da forma $x(t) = Ce^{-i\omega t}$, onde C é uma constante. Substituindo na equação (2.3), obtém-se a solução:

$$x(t) = -\frac{e}{m[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma]} E(t) \quad (2.4)$$

O deslocamento $x(t)$ resulta numa quantidade complexa porque usamos o campo E complexo. O momento de dipolo induzido pelo campo externo neste sistema é dado por:

$$\mu(t) = -ex(t) \quad (2.5)$$

Generalizando para o caso em que temos N osciladores do mesmo tipo por unidade de volume, independentes entre si, podemos também escrever a polarização:

$$P(t) = N\mu(t) \quad (2.6)$$

Portanto, supondo que N é pequeno tal que a correção de campo local possa ser desprezada, temos:

$$P(t) = \frac{Ne^2}{m[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma]} E(t) \quad (2.7)$$

Comparando com a equação (2.2), conclui-se que a susceptibilidade elétrica desse sistema é dada por:

$$\chi = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma]} \quad (2.8)$$

Em meios mais complexos, a natureza tensorial de $\vec{\chi}$ permite que a polarização induzida tenha direções diferentes da do campo aplicado. O equivalente microscópico da equação (2.2) é o momento de dipolo, dado por:

$$\vec{\mu} = \vec{\alpha} \vec{f} \quad (2.9)$$

A polarizabilidade ($\vec{\alpha}$) é o equivalente microscópico de $\vec{\chi}$. O campo $\vec{f}$ corresponde ao campo local, que é diferente do campo incidente, como discutiremos mais adiante. A polarizabilidade linear, tal como $\vec{\chi}$, é um tensor de ordem 2. O momento de dipolo induzido no sistema da Figura 2.1 é, em comparação com (2.5):

$$\mu = -\frac{e^2}{m[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma]} f \quad (2.10)$$

e

$$\alpha = -\frac{e^2}{m} \frac{1}{[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma]} \quad (2.11)$$

Da expressão de $x(t)$, equação (2.4), podemos obter a amplitude da oscilação calculando o módulo:

$$|x| = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}} \quad (2.12)$$

A amplitude é independente do tempo e depende do meio através dos parâmetros Γ e ω_0 e da frequência do campo aplicado. Derivando a equação (2.12) em relação a ω e igualando a zero, obtém-se que a amplitude tem um máximo quando $\omega^2 = \omega_r^2 = \omega_0^2 - \Gamma^2/2$.

É interessante observar que a amplitude aumenta em torno de ω_r e tem um máximo na ressonância. O gráfico da Figura 2.2 mostra esse comportamento. É preciso lembrar que de acordo com este modelo clássico, oscilações muito grandes podem ocorrer nas vizinhanças de ω_r . Contudo, em se tratando de óptica, a proximidade da ressonância representa a região em que o sistema começa a absorver fótons [9].

Figura 2.2: Forma gráfica da equação (2.12), mostrando o comportamento da amplitude nas proximidades da ressonância do sistema da Figura 2.1. As escala e os parâmetros são arbitrários.

2.2. Óptica não linear

Para campos ópticos intensos, a polarização deixa de ser linear com o campo e passa ao regime não linear. A maneira mais comum de se descrever a resposta não linear na situação

não ressonante é usar a aproximação de dipolo elétrico e escrever a polarização como uma expansão em série de potência nos campos [9,10].

$$P(E) = \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_0 E + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial E^2} \right)_0 E^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial E^3} \right)_0 E^3 + \dots \quad (2.13)$$

As derivadas e os fatores numéricos que surgem na expansão são as suscetibilidades de ordens superiores. É importante observar que um elétron ligado a uma molécula experimenta um campo da ordem de 10^8 V/m, e que os campos utilizados no laboratório são da ordem de 10^6 V/m. Para todos os efeitos, o campo aplicado não passa de uma perturbação e é válida a expansão em série [9,10]. Em termos dessas suscetibilidades, a polarização é descrita por:

$$P(E) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (2.14)$$

Na equação (2.14), $\chi^{(1)}$ é a mesma susceptibilidade elétrica da equação (2.2). Os demais termos que representam as contribuições em ordens mais elevadas de campo são as suscetibilidades de ordem 2, 3 e assim por diante. Estes termos são os responsáveis pela resposta não linear. Em geral, cada ordem de susceptibilidade gera efeitos característicos e a magnitude dos efeitos decai com o aumento da ordem dos termos. Por exemplo, a geração de segundo harmônico e a retificação óptica, além de outros efeitos, estão associados com o termo de segunda ordem. Exemplos de efeitos de terceira ordem são a geração de terceiro harmônico e o efeito Kerr.

A equação (2.14) é uma maneira simplificada de descrever a expansão da polarização. É preciso lembrar que a polarização e os campos são grandezas vetoriais e as suscetibilidades são tensores. Numa expressão mais rigorosa, a i -ésima componente de $\vec{P}$ está relacionada com as demais componentes do campo aplicado por:

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.15)$$

O n -ésimo termo da expansão está relacionado com a n -ésima potência do campo E . Para que a série convirja é necessário que cada termo seja menor do que o precedente, e que E seja menor que o campo atômico interno. Uma expansão análoga pode ser feita para o caso microscópico, mais útil quando se analisa a não linearidade a partir das contribuições elementares:

$$\mu_i = \alpha_{ij} f_j + \beta_{ijk} f_j f_k + \gamma_{ijkl} f_j f_k f_l + \dots \quad (2.16)$$

Nesta equação, o coeficiente α é a polarizabilidade, como vimos antes. Os demais coeficientes β e γ são as hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Uma das conseqüências da equação (2.13), e sua análoga (2.16), é a ausência de efeitos não lineares de ordem par em materiais com simetria de inversão. Se calcularmos a energia de dipolo induzida pelo campo usando a equação (2.14), temos que [1]:

$$U(E) = P \cdot E = +\varepsilon_0 \chi^{(1)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^3 + \varepsilon_0 \chi^3 E^4 + \dots \quad (2.17)$$

Se o meio for centro-simétrico, a inversão do sentido do campo não pode alterar a energia do sistema:

$$U(E) = U(-E) = -P \cdot E = +\varepsilon_0 \chi^{(1)} E^2 - \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^3 + \varepsilon_0 \chi^3 E^4 + \dots \quad (2.18)$$

Conseqüentemente, para satisfazer a condição $U(E) = U(-E)$, é necessário que todos os termos com expoente ímpar sejam nulos, implicando em susceptibilidades iguais a zero. O mesmo argumento pode ser usado para mostrar que as hiperpolarizabilidades de ordem par também são nulas em moléculas com este tipo de simetria.

Se quisermos descrever a polarização não linear por um modelo, como fizemos no caso linear, temos que introduzir termos não harmônicos na equação de movimento (equação (2.3)) [9]:

$$m \frac{dx^2}{dt^2} + m\Gamma \frac{dx}{dt} - m\omega_0^2 x + \sum_{j=2}^{\infty} h_j x^j = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.19)$$

Os termos não harmônicos constituem uma deformação do potencial, e podem ser vistos como termos fonte. A equação (2.19) é de segunda ordem, não linear e a solução não é trivial. O processo de solução começa por expandir a coordenada x numa série de potências do campo:

$$x = \sum_{k=1}^{\infty} x_k E^k \quad (2.20)$$

Para facilitar a solução, vamos considerar somente os dois primeiros termos da perturbação não harmônica, suficientes para os nossos propósitos. Substituindo a equação (2.20) em (2.19), obtém-se uma série de termos com diferentes ordens no campo. Estes termos podem ser associados para obter um conjunto de equações diferenciais lineares e que podem ser resolvidas de forma recorrente:

$$\frac{dx_1^2}{dt^2} + \Gamma \frac{dx_1}{dt} + \omega_0^2 x_1 = -\frac{e}{m} E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.21)$$

$$\frac{dx_2^2}{dt^2} + \Gamma \frac{dx_2}{dt} + \omega_0^2 x_2 = h_2 x_1^2 \quad (2.22)$$

$$\frac{dx_3^2}{dt^2} + \Gamma \frac{dx_3}{dt} + \omega_0^2 x_3 = h_2 x_1 x_2 + h_3 x_1^3 \quad (2.23)$$

A primeira equação é a mesma que encontramos quando discutimos o caso linear e já sabemos a solução:

$$x_1 = -\frac{e}{m} \frac{E_0 e^{-i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \quad (2.24)$$

Substituindo essa solução em (2.22), obtém-se:

$$\frac{dx_2^2}{d^2t} + \Gamma \frac{dx_2}{dt} + \omega_0^2 x_2 = -\frac{e^2 h_2}{m^2} \frac{E_0^2 e^{-i2\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)^2} \quad (2.25)$$

Contudo, este é o caso degenerado, em que temos somente um campo de frequência ω gerando a excitação. Para generalizar um pouco mais, podemos permitir dois campos de frequências diferentes, ω_1 e ω_2 atuarem como fonte. Para fazer isso reescrevemos a equação (2.25) como:

$$\frac{dx_2^2}{d^2t} + \Gamma \frac{dx_2}{dt} + \omega_0^2 x_2 = -\frac{e^2 E_0^2 h_2}{m^2} \frac{e^{-i\omega_1 t}}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\Gamma)} \frac{e^{-i\omega_2 t}}{(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2\Gamma)} \quad (2.26)$$

Uma possível solução tentativa é $x_2 = Ce^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}$. Substituímos na equação (2.26) obtém-se a solução [11]:

$$x_2 = -\frac{h_2 e^2}{m^2} \frac{E_0^2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2\Gamma) \left[\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 - i(\omega_1 + \omega_2)\Gamma \right]} \quad (2.27)$$

A equação (2.23) pode ser resolvida usando x_1 e x_2 , e assim por diante. Voltando à equação (2.27), observa-se que quando $\omega_1 = \omega_2$ haverá uma oscilação na frequência 2ω , correspondente à oscilações com o dobro da frequência que gera a oscilação. Com isso fica ilustrada a maneira como a introdução de termos não harmônicos pode causar respostas em diferentes frequências. Podemos escrever a primeira hiperpolarizabilidade para o sistema de uma maneira análoga ao que fizemos para a polarizabilidade:

$$\beta(\omega_1, \omega_2) = \frac{h_2 e^3}{m^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2\Gamma) \left[\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 - i(\omega_1 + \omega_2)\Gamma \right]} \quad (2.28)$$

Assim cumprimos nosso propósito de achar uma expressão para a primeira hiperpolarizabilidade em função de ω , a menos de uma constante. Para recuperar o caso degenerado, que corresponde à nossa situação experimental, basta fazer $\omega_1 = \omega_2 = \omega$.

2.3. Origem das não linearidades

Quando um campo eletromagnético se propaga através de um meio material, as cargas do meio oscilam. Se o campo não for muito intenso, o deslocamento das cargas é proporcional à magnitude do campo. Em meios isotrópicos e homogêneos, a radiação é continuamente absorvida e reemitida na mesma direção [12]. Uma consequência desse processo é a mudança na velocidade de propagação, representada pelo índice de refração. As cargas oscilam e emitem na mesma frequência da radiação incidente ou então a energia é dissipada de maneira não radiativa. Na maioria dos casos a razão entre a luz transmitida e incidente, definida como transmitância ($T \equiv I/I_0$), é menor que a unidade devido à espalhamentos e absorções. Transições entre estados vibracionais, rotacionais e eletrônicos são os tipos mais comuns de absorção observados pela espectroscopia. A frequência da radiação incidente e conseqüentemente a energia do fóton têm papel relevante para definir qual processo vai ser favorecido. Um meio é ressonante para determinada energia se ele absorver a radiação nessa frequência.

Uma situação diferente ocorre num meio não linear. O campo é tão intenso que as cargas não acompanham a oscilação de forma harmônica. Isto ocorre para a situação em que os campos de excitação são muito intensos. Um modelo usado frequentemente para explicar esta situação é o da curva de potencial mostrada na Figura 2.3(a). Esse potencial hipotético, que poderia ser um potencial de Morse, tem a forma harmônica para intensidades baixas, como mostra a curva vermelha. Na ausência da perturbação, a carga se encontra no ponto de equilíbrio r_0 (Figura 2.3 (a)). Quando o campo é ligado, a carga experimenta uma força proporcional ao campo, como mostra a linha vermelha da Figura 2.3(b). Para intensidades altas há um desvio da forma parabólica, e a força deixa de ser proporcional ao campo.

Figura 2.3: (a) Potencial hipotético para uma carga ou molécula (curva em contínua). A curva tracejada mostra a forma parabólica do potencial nas proximidades do ponto de equilíbrio r_0 . (b) A força como derivada dos potenciais em (a): a reta tracejada é linear com o campo e correspondente à forma parabólica. A curva em contínua mostra o desvio gradual da linearidade quando aumenta o deslocamento da posição de equilíbrio no potencial não harmônico.

Uma das possíveis classificações para os efeitos não lineares é em processos coerentes e incoerentes. O primeiro tipo é mais comum em meios densos e ordenados, e sua principal característica é que as entidades microscópicas, responsáveis pela não linearidade respondem em fase. O efeito conjunto de todas elas se soma para gerar a resposta macroscópica. A resposta não linear costuma ser intensa devido à emissão cooperativa dos entes geradores. Esta resposta é altamente direcional, depende da orientação da rede cristalina e o sinal não linear é coerente. A resposta não linear depende da susceptibilidade, que por sua vez guarda dependência linear com N , o número de entes geradores. Conseqüentemente, a eficiência por unidade de volume está restrita à quantidade e tipo de geradores elementares. Em outros termos, são as hiperpolarizabilidades que em última instância são importantes para ter boa eficiência por unidade de volume. Os efeitos incoerentes são caracterizados por não haver um processo cooperativo de geração de sinal. Cada ente microscópico gera seu próprio sinal e a direção da emissão depende da sua orientação relativa ao campo que a produz [13,14]. Portanto, em meios orientados aleatoriamente, podemos esperar que a distribuição de sinais emitidas seja isotrópica em relação ao ponto de origem. A coerência é perdida porque não existe uma correlação de fase fixa entre os emissores.

2.3.1. Resposta não linear em materiais orgânicos

Durante as décadas passadas muitos esforços foram dirigidos à busca de materiais não lineares mais eficientes. Além de satisfazer os requisitos de simetria, os materiais têm que ser transparentes nos comprimentos de onda da excitação e da resposta. Materiais inorgânicos com boa eficiência foram encontrados e têm ampla aplicação. Como exemplo podemos citar o KTP, muito usado como dobrador de frequência em lasers. No início da pesquisa em óptica não linear, havia um interesse maior no grupo dos materiais inorgânicos, talvez motivado pela sua disponibilidade [15]. Com o passar dos anos, a atenção dos pesquisadores se voltou para a flexibilidade dos materiais orgânicos. Estes costumam apresentar grande quantidade de elétrons livres, o que se traduz em resposta não linear avantajada. Além disso, são facilmente modificáveis para melhorar sua performance, acrescentando grupos, alterando a geometria ou estendendo seu tamanho. Outra possibilidade é alterar sua estrutura para que o material não cristalize na forma centro-simétrica e permita sua aplicação em dispositivos que envolvem respostas não lineares de ordem par [13]. Um dos maiores atrativos entre os materiais orgânicos são as cadeias conjugadas [16]. A alternância de ligação σ e π como a existente no polieno (Figura 2.4), permite grande mobilidade eletrônica e portanto forte interação com o campo externo. As ligações π são deslocalizadas, o que significa que não há uma posição preferencial para os elétrons π ao longo da cadeia. Um campo externo pode mover esses elétrons, como mostra a Figura 2.4.

Figura 2.4: Ilustração do processo de mobilidade eletrônica numa cadeia conjugada. A situação (a) corresponde ao estado da cadeia antes da aplicação do campo. Em (b) as ligações π são deslocadas devido a diferença de potencial entre as extremidades causada pelo campo externo.

Até o presente, o arquétipo de molécula com grande hiperpolarizabilidade é uma cadeia conjugada com um grupo aceitador de elétrons numa extremidade e um grupo doador do outro. Este tipo de molécula é conhecido na literatura como push-pull ou $D-\pi-A$. Para moléculas com esta configuração, a primeira hiperpolarizabilidade aumenta exponencialmente com o comprimento (l) da conjugação: $\beta \sim l^x$, com x variando entre 1,9 e 3,5, dependendo dos grupos aceptadores e doadores [11,17]. Uma das conseqüências de se adicionar grupos doadores e aceptadores é um deslocamento assimétrico das cargas na molécula, que equivale a um campo externo aplicado [18]. A alta hiperpolarizabilidade é atribuída à transferência de carga (CT – de *charge transfer*) entre o grupo doador e aceitador e por esse motivo fazem parte das moléculas cuja hiperpolarizabilidade tem origem neste tipo de transferência. É importante salientar que o momento de dipolo do estado excitado dessas moléculas costuma ser grande, em virtude da distância que a carga é deslocada. A primeira hiperpolarizabilidade de moléculas CT pode ser separada em duas partes [18]:

$$\beta = \beta_{ad} + \beta_{CT} \quad (2.29)$$

A primeira parte corresponde à hiperpolarizabilidade da molécula na ausência de grupos doadores e aceptadores. A segunda parte é a contribuição dos grupos laterais. Supõe-se que β_{ad} permaneça constante e seja aditivo em relação ao número de conjugações, e que a β_{CT} muda de acordo com o caráter doador e aceitador dos grupos extremos.

O efeito dos grupos laterais (β_{CT}) pode ser analisado do ponto de vista da diferença na energia de ressonância da molécula. De um modo geral, a adição de grupos a uma cadeia conjugada proporciona transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, que têm energia menor que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, conforme o diagrama da Figura 2.5. Dessa forma, a ressonância se aproxima da energia de excitação, aumentando a hiperpolarizabilidade. Esse efeito é correspondente a fazer $\omega_1 + \omega_2 \rightarrow \omega_0$ na equação (2.27). Nas proximidades da ressonância, as hiperpolarizabilidades podem

ser muito altas, e portanto, o valor medido tem grande dependência com o comprimento de onda da excitação.

Figura 2.5: Diagrama de energias para uma molécula orgânica típica, mostrando as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. As energias entre os estados não ligantes para π –antiligante tem energia mais baixa [19].

O engrandecimento por ressonância dificulta a comparação direta entre hiperpolarizabilidades medidas em diferentes comprimentos de ondas. Compostos com pequena diferença estrutural podem ter grandes diferenças de hiperpolarizabilidade devido ao deslocamento das bandas e a avaliação das características não lineares de um composto pode ser bastante ilusória. Uma maneira usual de contornar este problema é usar a correção para a ressonância proposta por Oudar e Chemla [18]. Esta correção parte do princípio de que a maior contribuição por ressonância é causada pela banda mais próxima e acima da energia do segundo harmônico. O modelo proposto fatora a hiperpolarizabilidade em dois termos: a contribuição de dipolo (β_0) e a contribuições do engrandecimento ressonante, de acordo com a expressão:

$$\beta_{CT} = \beta_0 F(\omega) \quad (2.30)$$

onde

$$F(\omega) = \frac{\omega_0^4}{(\omega_0^2 - \omega^2) [\omega_0^2 - (2\omega)^2]} \quad (2.31)$$

é o termo que contém a contribuição do engrandecimento ressonante. Nesta expressão, ω_0 é a frequência angular da ressonância molecular e ω é a energia da excitação. A energia do segundo harmônico está representada por 2ω .

Em princípio, a aplicação desse modelo é restrita, por levar em conta somente dois níveis, porém ele tem sido amplamente utilizado na literatura, inclusive para corrigir o engrandecimento por ressonância em moléculas que não se caracterizam pela transferência de carga. A aplicação pode ser problemática nos casos em que há sobreposição de bandas. Um dos motivos para a sua popularidade é provavelmente a falta de um modelo mais adequado.

O valor de β_0 pode ser estimado a partir do momento de dipolo do estado excitado e do momento de dipolo da transição com o uso da seguinte expressão [20]:

$$\beta_0 = \frac{3\Delta\mu_{0,1}|\mu_{10}|^2}{(\hbar\omega_0)^2} \quad (2.32)$$

onde $(\hbar\omega_0)$ é a energia do máximo da ressonância, $(\Delta\mu_{0,1})$ é a diferença entre os momentos de dipolo do estado excitado e fundamental e μ_{10} é o momento de dipolo da transição $0 \rightarrow 1$.

A equação (2.29) agora pode ser escrita na forma:

$$\beta = \beta_{ad} + \beta_0 F(\omega) \quad (2.33)$$

Nas situações em que β_{ad} é desprezível em relação ao segundo termo, a equação (2.32) pode ser usada em conjunto com (2.31) para estimar o valor da primeira hiperpolarizabilidade a partir dos espectros de absorção. Os valores de $\hbar\omega_0$ e μ_{10} são obtidos do máximo de absorção e da área sob a curva da banda, respectivamente. $\Delta\mu_{0,1}$ pode ser calculado a partir do índice de refração e do deslocamento relativo das bandas em diferentes solventes. Este método de medida indireta da primeira hiperpolarizabilidade é denominado de solvatocromismo, embora este termo tenha um sentido mais amplo [20].

2.3.2. Outros tipos de moléculas

Embora as moléculas na configuração $D-\pi-A$ apresentem alta hiperpolarizabilidade, existem outros tipos de moléculas com boas características não lineares. Entre estas está o grupo das moléculas octupolares, que não tem momento de dipolo no estado fundamental e nem de estado excitado [21]. Essa característica assegura insensibilidade ao campo local produzido por diferentes solventes. Mas as hiperpolarizabilidades medidas em alguns compostos octupolares são bastante promissoras, com valores comparáveis a sistemas push-pull. Diferentemente dos campos eletrostáticos multipolares, não há um argumento que diga que a hiperpolarizabilidade diminui com o aumento da ordem de dipolo [17]. Ao contrário das moléculas push-pull, que por sua alta polaridade tendem a formar sólidos centro-simétricos, moléculas octupolares tem mais facilidade em solidificar em grupos de simetria diferentes. Apesar de serem interessantes, os compostos octupolares até agora não receberam muita atenção dos pesquisadores [22].

2.4. Efeitos do campo local

No vácuo, o campo aplicado (E) e o campo experimentado pela molécula (f) são iguais. Uma molécula numa rede cristalina, ou solvatada por um solvente, está exposta a um campo diferente do aplicado. O ambiente pode contribuir para o campo local de diferentes maneiras [23]:

- o meio em que a molécula se encontra é polarizado pelo campo externo, aumentando o campo que a molécula experimenta;

- mesmo que o material seja neutro, as flutuações no campo podem não se cancelar mutuamente na posição da molécula, fazendo surgir um campo mesmo na ausência de excitação externa;
- se a molécula tem momento de dipolo permanente, as vizinhanças são polarizadas e isso afeta o campo local da molécula;
- o campo externo induz um momento de dipolo na molécula, que por sua vez induz uma polarização na vizinhança;

Estimar corretamente o campo local na posição da molécula é complicado e requer conhecimento detalhado das propriedades dielétricas do meio. Em aplicações práticas, o modelo de Lorentz-Lorenz [24], que se aplica a meios apolares e homogêneos, é freqüentemente utilizado. Este modelo relaciona o campo local ao campo aplicado exclusivamente através da constante dielétrica [25-27]:

$$f(\omega) = \left(\frac{\varepsilon(\omega) + 2}{3} \right) E(\omega) \quad (2.34)$$

O termo entre parênteses é comumente denominado de fator de campo local.

Para moléculas em solução, o campo local sofre grandes alterações de um solvente para outro. Uma consulta à tabela de solventes comuns [28], mostra que a faixa de valores de ε_r estático se estende desde 1.84 (*n*-pentano) até 191.3 (*N*-metilacetamida). De acordo com o modelo de Lorentz-Lorenz, isto significa que o campo incidente pode ser multiplicado por um valor entre ~ 2 e 64. Para frequências ópticas os valores de ε_r são menores e mais próximos entre si, o que implica em campos locais menores. Mesmo assim, os efeitos do campo local contribuem consideravelmente para as não-linearidades, devido à dependência em ordens mais elevadas com o campo.

2.4.1. Estimativa do campo local em métodos computacionais

Nos cálculos teóricos de propriedades moleculares, a modelagem correta do efeito do solvente é um obstáculo para se calcular determinadas grandezas. Mesmo para cálculos simples como a otimização da geometria, o efeito do solvente pode ser importante.

Vários modelos foram criados para incluir os efeitos da solvatação. Não é escopo dessa tese entrar em muitos detalhes sobre métodos computacionais, e tampouco o autor tem os requisitos para isso. Mas visto que usamos cálculos de estrutura eletrônica que envolvem os efeitos do solvente, descrevemos de forma sucinta o modelo do campo de reação autoconsistente (SCRF, de *Self Consistent Reaction Field*) [29]. Também chamado de modelo de Onsager, o SCRF consiste em colocar a molécula no interior de uma cavidade cujo lado externo é um dielétrico homogêneo e polarizável. O dielétrico tem ϵ_r constante e igual ao do solvente. O dipolo do soluto induz um momento de dipolo com direção oposta no meio dielétrico, e o soluto reage a este campo. Essa interação mútua é tratada de maneira autoconsistente até equilibrar o sistema. O campo local tem duas contribuições: o campo de reação e o campo de cavidade. O campo de reação é paralelo ao dipolo e o campo de cavidade pode ter outras direções e exercer torque sobre a molécula. Há vários métodos para modelar a cavidade:

- A cavidade esférica com um dipolo no seu interior - proposta inicial de Onsager. Melhorias são obtidas conformando a cavidade ao formato da molécula, como por exemplo uma cavidade elíptica para uma molécula alongada.
- O modelo de Tomasi, ou contínuo polarizado (PCM, de *Polarized Continuum Model*). Este modelo consiste em criar esferas com o raio de van der Waals apropriado para cada átomo pesado da molécula. Cada esfera é centrada no respectivo átomo, e o conjunto de esferas superpostas cria uma superfície que constitui a interface entre a

molécula e o meio exterior (dielétrico). Para simular o campo de reação, cargas pontuais são distribuídas sobre esta interface.

- IPCM: a densidade eletrônica inicial da molécula é usada para calcular uma superfície na qual a densidade é constante. A função de onda resultante é utilizada para calcular uma nova superfície e o processo é repetido iterativamente, até atingir um ponto estacionário. O nome corresponde à Isodensity PCM.
- SCF-IPCM (*Self-Consistent Field IPCM*) - As funções de onda resultantes do método IPCM são acopladas com a densidade eletrônica da molécula, mas o efeito do solvente é calculado em separado. No método SCF-IPCM, os cálculos do solvente e do soluto são realizados em conjunto. Assim é possível ajustar a isodensidade e a molécula ao mesmo tempo no decorrer do cálculo, mantendo o equilíbrio dos sistema.

Assim terminamos essa breve introdução à óptica não linear. Deixamos as técnicas de medida da segunda hiperpolarizabilidade para ser discutida em mais detalhes no próximo capítulo.

3. Espalhamento hiper-Rayleigh em soluções

As não linearidades de segunda ordem são os fenômenos relacionados com a susceptibilidade $\chi^{(2)}$, tal como exposto nas equações (2.14) e (2.15) do Capítulo 2. A análoga microscópica de $\chi^{(2)}$ é β , a primeira hiperpolarizabilidade, também chamada de polarizabilidade de segunda ordem, ou ainda, de susceptibilidade microscópica de segunda ordem. A relação entre $\chi^{(2)}$ e β inclui a densidade do meio (N) e os fatores de correção do campo local na frequência fundamental ($f(\omega)$) e no segundo harmônico ($f(2\omega)$):

$$\chi_{ijk}^{(2)} = f^2(\omega) f(2\omega) N \beta_{ijk} \quad (3.1)$$

Como já discutimos antes, efeitos de ordem par não são permitidos em meios com simetria de inversão. Este fato, em princípio, reduz as possibilidades de quantificar a primeira hiperpolarizabilidade a partir da susceptibilidade. Para gerar o segundo harmônico e determinar $\chi^{(2)}$, é necessário obter um cristal sem simetria de inversão do composto a ser estudado. Isto nem sempre é possível pois já foi observado que cerca de 75% dos compostos não quirais cristalizam na forma centro-simétrica [17]. Além do crescimento, são necessários o corte e polimento para obter as condições de casamento de fase e gerar o segundo harmônico. A medida acurada da potência de excitação e do segundo harmônico é crítica neste tipo de experimento [23]. Outro requisito é a transparência do cristal no comprimento de onda do bombeio e do segundo harmônico. Todo esse processo é demorado e oneroso. Por isso, métodos mais práticos e rápidos para determinar a qualidade de um novo composto foram desenvolvidos. Várias técnicas para quantificar não linearidades de segunda ordem foram propostas. As principais são:

- Método das franjas de Maker;
- Geração de segundo harmônico em superfícies;

- Geração de segundo harmônico em filmes ultrafinos e de Langmuir-Blodgett;
- Kurtz powder;
- Geração de segundo harmônico induzido por campo elétrico (EFISH);
- Espalhamento hiper-Rayleigh (HRS);
- Solvatocromismo

As três últimas da lista permitem a medida em soluções líquidas. A princípio, soluções líquidas são isotrópicas e proíbem a manifestação de efeitos de segunda ordem. Contudo, em determinadas condições, há maneiras de se contornar este obstáculo. A primeira indicação disso foi quando em 1965, Terhune *et al.* [30] reportaram a observação de espalhamento de luz na frequência do segundo harmônico em líquidos. Usando um laser de rubi pulsado para excitar líquidos puros e soluções, eles observaram um fraco sinal espalhado a 90° do ângulo de incidência. Nos anos seguintes não houve muito progresso em usar o efeito para quantificar efeitos de segunda ordem. Alternativamente, surgiu a técnica de EFISH (de *Electric Field Induced Second Harmonic generation*) [20,31].

3.1. EFISH

Não utilizamos a técnica de EFISH no nosso trabalho, mas devido à sua importância para determinar a primeira hiperpolarizabilidade, achamos que é conveniente fazer uma breve explanação para os leitores menos familiarizados com os assunto.

A idéia básica desta técnica é a orientação das moléculas do meio líquido através da aplicação de um campo elétrico externo. A simetria de inversão é quebrada e permite que a amostra gere um sinal de segundo harmônico quando excitada com um laser. O EFISH está limitado a espécimes com momento de dipolo permanente para possibilitar a orientação. Compostos iônicos não podem ser medidos (a diferença de potencial necessária para orientar

as moléculas está em torno de 30 KV) e mesmo certos solventes podem ser problemáticos. O sinal gerado é coerente e sai na mesma direção do laser de bombeio. A medida consiste em girar a cubeta em forma de cunha em torno de um eixo perpendicular ao feixe. A intensidade em função do ângulo da cubeta produz franjas de Maker, das quais se extrai o valor da polarização. O sinal é calibrado em relação a um padrão conhecido, medido concomitantemente (quartzo). Um ajuste da curva experimental com uma expressão adequada resulta num valor para a polarização não linear (P^{NL}). A P^{NL} medida está relacionado com a susceptibilidade de terceira ordem ($\chi^{(3)}$), porque há três campos envolvidos na geração: o campo do laser de bombeio contribui com $\omega + \omega$, o terceiro é o DC ou AC que orienta as moléculas. A P^{NL} é uma função do momento de dipolo (μ), da segunda hiperpolarizabilidade (γ) e dos fatores de campo local $f(2\omega)$, $f(\omega)$ e $f(0)$ [20]:

$$P^{NL} = N f(2\omega) f(\omega) f(0) \left(\gamma + \frac{\mu \beta_z}{5k_B T} \right) \quad (3.2)$$

onde N é a densidade molecular, k_B é a constante de Boltzmann, γ é a segunda hiperpolarizabilidade e T a temperatura. A quantidade β_z é a projeção de β ao longo do eixo de dipolo. Em moléculas fortemente polares, β_z pode ser aproximado como a componente β_{zzz} do tensor primeira hiperpolarizabilidade. O caso mais geral é:

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \quad (3.3)$$

A segunda hiperpolarizabilidade e o momento de dipolo precisam ser determinados utilizando outras técnicas.

3.2. Solvatocromismo

Já falamos brevemente sobre este método no Capítulo 2. Trata-se de uma medida indireta, cuja aplicabilidade está restrita a moléculas cuja hiperpolarizabilidade é dominada

pela transferência de carga. Tal como o EFISH, é uma medida de β_{zzz} . Os resultados têm um caráter de estimativa, e raramente podem ser considerados como quantidades confiáveis.

3.3. Espalhamento hiper-Rayleigh em soluções (HRS)

Essa técnica de medida da primeira hiperpolarizabilidade foi proposta por Clays e Persoons em 1991 [32] e alcançou grande popularidade nos anos seguintes. Essa técnica tem muitas vantagens sobre o EFISH. Ela elimina completamente a necessidade de estimar os campos locais e pode ser aplicada a moléculas iônicas e sem dipolo permanente. Além disso, não há necessidade de conhecer μ e γ , evitando o acúmulo de erros experimentais. O ponto de partida do experimento de HRS é o espalhamento de luz na frequência do segundo harmônico em soluções líquidas, tal como foi observado por Terhune *et al.* [30]. A inovação da técnica proposta por Clays e Persoons está na condução do procedimento de medida e na maneira de extrair os resultados.

3.3.1. Espalhamento microscópico

A descrição matemática detalhada do espalhamento hiper-Rayleigh pode ser feita analiticamente, mas é bastante trabalhoso. Com algumas simplificações é possível compreender o processo. Faremos uma breve descrição aqui, baseada na referência [27]. A dedução consiste em obter o espalhamento produzido por uma molécula e em seguida usar este resultado para calcular o espalhamento de uma coleção de moléculas não correlacionadas. Para fazer isso, vamos considerar uma molécula alongada numa direção e seu sistema de eixos cartesiano ξ , η e ζ , tal que o eixo maior seja paralelo ao eixo ζ , como mostra a Figura 3.1.

Figura 3.1: Molécula com o eixo de anisotropia representada no sistema de coordenadas molecular (ξ, η, ζ) e no do laboratório (X, Y, Z).

Precisamos calcular o momento de dipolo induzido usando a equação (2.15). Não estamos interessados nos efeitos de ordens maiores que dois. Também vamos desconsiderar o campo local, supondo que a molécula está no vácuo. A i -ésima componente do momento de dipolo é dada pela equação:

$$\mu_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} E_j + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \beta_{ijk} E_j E_k \quad (3.4)$$

O sistema de coordenadas do laboratório (X, Y, Z) pode ser escolhido de tal forma que o eixo Z forme um ângulo $0 \leq \theta \leq \pi$ com o eixo ζ molecular. Não há nenhuma restrição quanto à disposição dos outros dois eixos devido à simetria linear da molécula, então escolhemos de tal forma que o eixo η seja ortogonal ao plano $\zeta-Z$ e a projeção de ζ sobre o plano $X-Y$ forme um ângulo $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ com o eixo X . Um campo de excitação, que se propaga na direção Y , com polarização Z , e intensidade I_Z , incide sobre a molécula. Para obter as componentes do campo na posição da molécula, podemos usar a matriz de transformação dada pelos ângulos de Euler θ, φ e ψ [33]. Mas neste caso só temos duas rotações de eixos (θ e φ), e as matrizes são bastante simplificadas:

$$T_{L \rightarrow m} = \begin{bmatrix} \cos(\phi)\cos(\theta) & \sin(\phi)\cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ \cos(\phi)\sin(\theta) & \sin(\phi)\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

cuja transformação inversa, do sistema molecular para as coordenadas do laboratório é dada por:

$$T_{m \rightarrow L} = \begin{bmatrix} \cos(\phi)\cos(\theta) & -\sin(\phi) & \cos(\phi)\sin(\theta) \\ \sin(\phi)\cos(\theta) & \cos(\phi) & \sin(\phi)\sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Aplicando a transformação, obtemos que o campo nas coordenadas moleculares tem as componentes:

$$\begin{bmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sin(\theta)E_z \\ 0 \\ \cos(\theta)E_z \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

O momento de dipolo induzido, de acordo com a equação (3.4) é dado por:

$$\begin{aligned} \mu_i = & -\sin(\theta)\alpha_{i1}E_z + \cos(\theta)\alpha_{i3}E_z + \sin^2(\theta)\beta_{i11}E_z^2 - \\ & \sin(\theta)\cos(\theta)(\beta_{i13} + \beta_{i31})E_z^2 + \cos^2(\theta)\beta_{i33}E_z^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

No sistema de coordenadas da molécula, as componentes do momento de dipolo só dependem do ângulo θ . A transformação de volta para o sistema do laboratório introduz uma dependência no ângulo ϕ , exceto para a componente μ_z . As expressões se tornam extensas, especialmente quando as componentes de dipolo são elevadas ao quadrado para calcular os valores esperados. Para simplificar, podemos permitir um grau de simetria maior para a molécula. Vamos supor que ela tem simetria rotacional em torno do eixo ζ . Dessa forma, somente as componentes da diagonal da polarizabilidade são diferentes de zero.

Vamos considerar também que somente a componente ao longo do eixo maior da molécula contribui para a primeira hiperpolarizabilidade. Com isso, o momento de dipolo é simplificado para:

$$\begin{bmatrix} \mu_\xi \\ \mu_\eta \\ \mu_\zeta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sin(\theta)\alpha_{11}E_z \\ 0 \\ \cos(\theta)\alpha_{33}E_z + \cos^2(\theta)\beta_{333}E_z^2 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Aplicando a transformação inversa, as componentes do dipolo induzido no sistema de coordenadas do laboratório são:

$$\begin{aligned} \mu_X &= (\alpha_{33} - \alpha_{11})\cos(\phi)\cos(\theta)\sin(\theta)E_z + \beta_{333}\cos(\phi)\sin(\theta)\cos^2(\theta)E_z^2 \\ \mu_Y &= (\alpha_{33} - \alpha_{11})\sin(\phi)\cos(\theta)\sin(\theta)E_z + \beta_{333}\sin(\phi)\sin(\theta)\cos^2(\theta)E_z^2 \\ \mu_Z &= (\alpha_{11}\sin^2(\theta) + \alpha_{33}\cos^2(\theta))E_z + \cos^3(\theta)\beta_{333}E_z^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

A intensidade da radiação de um dipolo, a uma distância r da fonte é dada por [8]:

$$I = \frac{32\pi^2\mu^2}{\epsilon_0^3 c \lambda^4 r^2} \quad (3.11)$$

O valor de μ é uma função da orientação da molécula em relação ao plano de polarização da luz incidente. Para eliminar a dependência angular de μ , podemos calcular a probabilidade da molécula estar orientada numa dada direção e usar o valor esperado na equação (3.11).

A probabilidade $p(\theta)$ do eixo ζ estar num ângulo entre θ e $\theta+d\theta$ em relação ao plano de polarização é dada por:

$$p(\theta)d\theta = \frac{1}{2}\sin(\theta)d\theta, \text{ com } 0 \leq \theta \leq \pi \quad (3.12)$$

Similarmente, para o ângulo ϕ :

$$p(\phi)d\phi = \frac{1}{2\pi}d\phi, \text{ com } 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (3.13)$$

O valor esperado é dado pela integral do produto $\mu_i^2 p(\theta) p(\phi)$. Essa integração resulta em:

$$\langle \mu_X^2 \rangle = \langle \mu_Y^2 \rangle = \frac{3}{5}\delta\alpha^2 E_Z^2 + \frac{1}{35}\beta_{333}E_Z^4 \quad (3.14)$$

$$\langle \mu_Z^2 \rangle = \alpha_0^2 E_Z^2 + \frac{4}{5}\delta\alpha^2 E_Z^2 + \frac{1}{7}\beta_{333}E_Z^4 \quad (3.15)$$

onde $\alpha_0 = (\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33})/3$ é a isotropia e $\delta\alpha = (\alpha_{33} - \alpha_{11})/3$ corresponde à parte anisotrópica da molécula. Substituindo na equação (3.11), e desconsiderando a parte que não contribui para o espalhamento de segunda ordem, teremos que a intensidade da luz emitida com polarização nas direções X é:

$$\langle I(2\omega) \rangle_X = \frac{32\pi^2}{\epsilon_0^3 c \lambda^4 r^2} \frac{6}{35} \beta_{333} I_Z^2(\omega) \quad (3.16)$$

E na direção Z :

$$\langle I(2\omega) \rangle_Z = \frac{32\pi^2}{\epsilon_0^3 c \lambda^4 r^2} \frac{2}{35} \beta_{333} I_Z^2(\omega) \quad (3.17)$$

A dependência com λ^{-4} , proveniente da radiação de dipolo, é a característica marcante do espalhamento Rayleigh linear. A mesma dependência com λ para o espalhamento de segunda ordem justifica o nome “hiper-Rayleigh”.

3.3.2. Espalhamento macroscópico

Em sistemas isotrópicos, o espalhamento de segunda ordem tem origem no nível molecular, como descrito acima. Se a distribuição das moléculas for homogênea e as orientações aleatórias, o meio é perfeitamente centro-simétrico e qualquer manifestação externa de espalhamento é proibida. Contudo, a orientação relativa das moléculas está sujeita a flutuações estatísticas, que podem levar a pequenas diferenças entre uma região e outra. Essas flutuações orientacionais são responsáveis pelo espalhamento hiper-Rayleigh.

Vamos considerar um meio com N moléculas, onde um par de fótons com vetores de onda $\vec{k}$ são absorvidos e um fóton com vetor de onda $\vec{k}'$ é emitido. A intensidade do segundo harmônico irradiado pode ser escrita como [34]:

$$I(2\omega) = D^{(2)} \left| \sum_{n=1}^N \left(\vec{\beta}_n \hat{e}^* \hat{e} \right) \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \right|^2 I^2(\omega) \quad (3.18)$$

onde $\hat{e}$ e $\hat{e}'$ são respectivamente os vetores unitários da polarização do feixe e do sinal de segundo harmônico, $\vec{\beta}_n$ e $\vec{R}_n$ são o tensor de primeira hiperpolarizabilidade e o vetor que localiza a n -ésima molécula, respectivamente. O argumento da exponencial $\Delta\vec{k} = 2\vec{k} - \vec{k}'$ é a diferença entre vetores de onda (phase mismatch). O fator $D^{(2)}$ é um parâmetro do feixe dado por

$$D^{(2)} \approx \frac{k'^4 g_\omega^{(2)}}{32\pi^2 c \epsilon_0^3} \quad (3.19)$$

onde ω é respectivamente a intensidade e frequência do feixe, $g_\omega^{(2)}$ é o grau de coerência do segundo harmônico gerado. Supomos que $\vec{\beta}_n$ é uma grandeza complexa, de forma a incluir a contribuição de espalhamentos em condições próximas a de ressonância. Os vetores de polarização também são complexos, para incluir polarização de incidência elíptica.

A soma sobre todas as moléculas, elevada ao quadrado resulta em N^2 termos. Destes, N são diagonais (termos quadráticos) e os outros $N^2 - N$ são produtos de termos cruzados. Os termos diagonais são responsáveis pelo espalhamento incoerente de segunda ordem, ou hiper-Rayleigh. Os termos fora da diagonal estão relacionados à geração de luz coerente e pode ser demonstrado que resultam em zero para o meio considerado [35].

Os fatores de fase nos termos diagonais se cancelam e como resultado não há nenhuma condição de casamento de fase para o espalhamento incoerente. A soma dos termos diagonais pode ser escrita como N vezes a média sobre a orientação das moléculas:

$$\sum_{n=1}^N \left| \vec{\beta}_n \hat{e}^* \hat{e} \right|^2 = N \left\langle \left(\vec{\beta}_n \hat{e}^* \hat{e} \right) \left(\vec{\beta}_n^* \hat{e}' \hat{e}'^* \right) \right\rangle = N \left\langle \left(\vec{\beta}_n \vec{\beta}_n^* \hat{e}^* \hat{e} \hat{e}' \hat{e}'^* \right) \right\rangle \quad (3.20)$$

Desprezando os termos cruzados, a equação (3.18) fica:

$$I(2\omega) = D^{(2)}N \left\langle \left(\tilde{\beta}_n \tilde{\beta}_n^* \hat{e}^* \hat{e} \hat{e}' \hat{e}^* \hat{e}' \right) \right\rangle \quad (3.21)$$

Observa-se que a intensidade do espalhamento é proporcional ao número de elementos espalhadores, N . Além disso, não há nenhuma dependência com o fator de fase, indicando que o espalhamento é isotrópico.

Os produtos escalares entre os vetores unitários da equação (3.21) resultam numa série de termos com funções delta de Kronecker (δ_{kj}), que dependem da orientação relativa entre o feixe de bombeio e o sinal espalhado [36]. É possível demonstrar que somente a contribuição de dois planos de polarização pode ser medida com um feixe degenerado. Definindo os eixos Z e X respectivamente para a polarização e para a direção de incidência, as polarizações mensuráveis na direção Y são [21]:

$$I_J(2\omega) = GN \left\langle \beta_{JZZ}^2 \right\rangle I_Z^2(\omega) \quad (3.22)$$

com $J = X$ ou Z . $\left\langle \beta_{JZZ}^2 \right\rangle$ é a quantidade macroscópica mensurável no espalhamento hiper-Rayleigh. Na dedução que fizemos na subseção 3.3.1 para uma molécula, preservamos somente a componente β_{zzz} . Um caso mais geral válido para qualquer simetria molecular resulta num número maior de componentes. Dependendo do plano de polarização, da direção de incidência, o sinal medido tem as seguintes contribuições:

$$\left\langle \beta_{XZZ}^2 \right\rangle = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{ijk, \text{cíclico}} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (3.23)$$

$$\left\langle \beta_{YZZ}^2 \right\rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \sum_{ijk, \text{cíclico}} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{8}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (3.24)$$

No total, o tensor $\tilde{\beta}$ tem 27 componentes. Dessas, as 19 dadas acima são mensuráveis com a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh [37]. O valor dessas componentes obedece à simetria da molécula e geralmente várias componentes são nulas. Quando a simetria de Kleinman é aplicável, a ordem em que os três índices aparecem é indiferente e o valor dessas

componentes necessariamente é o mesmo [38]. Restam então 10 componentes independentes entre si.

Softwares de química quântica geralmente levam em conta essa simetria e retornam somente essas 10 componentes independentes. Na proximidade de ressonâncias, a simetria de Kleinman não é aplicável e algumas ou várias componentes de $\vec{\beta}$ podem assumir valores complexos.

A dependência da polarização do sinal de espalhamento hiper-Rayleigh com as componentes que contribuem para o espalhamento pode ser usada para determinar componentes individuais de $\vec{\beta}$ [37,39]. As medidas mais comuns não utilizam qualquer elemento para analisar a polarização da luz espalhada, e conseqüentemente o valor medido é a soma das contribuições.

$$I(2\omega) = GN \left(\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{YZZ}^2 \rangle \right) I^2(\omega) = GN \beta_{HRS}^2 I^2(\omega) \quad (3.25)$$

O sinal é proporcional à soma das contribuições de todas as componentes da solução moderadas pelo número de moléculas de cada tipo. Para uma solução com M componentes, podemos escrever:

$$I(2\omega) = G \left(\sum_{i=1}^M N_i \beta_i^2 \right) I^2(\omega) \quad (3.26)$$

O mais comum todavia é o sistema de somente dois tipos de moléculas: solvente + soluto:

$$I_{2\omega} = G \left(N_s \beta_s^2 + N \beta^2 \right) I_\omega^2 \quad (3.27)$$

onde N_s e β_s correspondem ao solvente e N e β ao soluto.

O rendimento quântico do processo de espalhamento é muito pequeno. Terhune *et al.* estimaram um rendimento da ordem de 10^{-13} . Para detectar e processar um sinal tão fraco, cuidados especiais são necessários para manter uma boa relação sinal-ruído.

3.4. A técnica de medida de espalhamento hiper-Rayleigh

A equação (3.27) é uma parábola cujo coeficiente quadrático é $G(N_s\beta_s^2 + N\beta^2)$. O fator instrumental G é desconhecido e β é a grandeza a ser determinada. O valor de β_s pode ser obtido da literatura e as densidades N_s e N podem ser controladas experimentalmente. A medida da intensidade do espalhamento em $I_{2\omega}$ em função da excitação I_ω , resulta numa parábola cujo coeficiente quadrático contém a informação sobre β . Observe-se que a medida não precisa ser absoluta, basta usar uma referência, pois o fator de escala será incorporado ao fator instrumental.

Restam duas variáveis e uma só equação. Para obter mais equações sem aumentar o número de variáveis, podemos medir em diferentes densidades de soluto N . Assim teremos uma coleção de coeficientes quadráticos (QC) em função da concentração:

$$\begin{aligned} QC_1 &= GN_s\beta_s^2 + G\beta^2 N_1 \\ QC_2 &= GN_s\beta_s^2 + G\beta^2 N_2 \\ &\vdots \\ QC_n &= GN_s\beta_s^2 + G\beta^2 N_n \end{aligned} \tag{3.28}$$

Este procedimento é válido desde que a densidade do solvente se mantenha constante. Isto não é um inconveniente, pois a medida de HRS também requer que a interação entre moléculas do soluto seja mantida mínima. Os solventes mais comuns têm densidades em torno de 10^{21} a 10^{22} cm^{-3} , enquanto que a concentração do soluto varia entre 10^{16} a 10^{19} cm^{-3} .

Com os devidos cuidados, o fator instrumental também pode ser mantido constante, de forma que um gráfico do coeficiente quadrático em função de N_i resulta numa reta. Os coeficientes dessa reta são obtidos através do ajuste:

$$A = GN_s\beta_s^2 \tag{3.29}$$

$$B = G\beta^2 \tag{3.30}$$

O valor de A pode ser usado para obter G e resolver a equação para β :

$$G = \frac{A}{N_s \beta_s^2} \quad (3.31)$$

de forma que:

$$\beta = \sqrt{\frac{BN_s \beta_s^2}{A}} \quad (3.32)$$

Este método para obter β , utilizando a hiperpolarizabilidade do solvente, é conhecido por método da referência interna ou IRM (de *internal reference method*). O IRM foi proposto junto com a técnica por Clays e Persoons [32,40]. Apesar de necessitar somente o conhecimento prévio de β_s , tabulado para os solventes mais comuns a partir de outras técnicas, este método caiu em desuso. O valor de $N_s \beta_s^2$ é um número pequeno, da ordem de $10^{-40} \text{ cm}^{-3} \text{esu}^2$, e os coeficientes da reta estão na ordem das dezenas. Essa divisão do coeficiente A por um número pequeno se reflete em grande sensibilidade ao valor desse coeficiente, em particular ao valor de β_s .

Para tentar contornar esse inconveniente, foi proposto o método da referência externa, ERF [41]. Em lugar de referenciar a hiperpolarizabilidade do soluto à do solvente, neste método um padrão externo é utilizado. Para isso é necessário fazer uma medida de um cromóforo cujo β é conhecido, tomando o cuidado de manter as mesmas condições experimentais para manter o fator G constante. As medidas de ambas as moléculas, desconhecida (c) e o padrão (p), resultam em retas cujas inclinações são proporcionais aos valores das respectivas hiperpolarizabilidades (β_c e β_p)

$$B_c = G\beta_c^2 \text{ e } B_p = G\beta_p^2 \quad (3.33)$$

de maneira que

$$\beta_c = \sqrt{\beta_p^2 \frac{B_c}{B_p}} \quad (3.34)$$

elimina a necessidade de se usar o valor do solvente e do coeficiente linear. Esse método ganhou popularidade e é usado quase exclusivamente. A molécula utilizada como padrão depende do comprimento de onda em que a medida é feita. Para bombeio em 1064 nm, o uso da paranitroanilina (*p*NA) é praticamente unânime. A *p*NA tem valores estabelecidos na literatura para diversos solventes e determinados por diversas técnicas. Para medir em comprimentos de onda mais longos é comum utilizar um laser de Nd:YAG em conjunto com um Raman Shifter para obter 1097 nm. A *p*NA não pode ser utilizada como padrão pelo fato de não ter um sinal mensurável neste comprimento de onda. Neste caso tem sido prática comum utilizar o DR1 ou o DANS como referência.

3.4.1. Montagem experimental

Toda montagem tradicional do experimento de hiper-Rayleigh tem um laser de bombeio, um mecanismo de controle de intensidade, um detector de referência e um sistema de detecção do sinal. Como o sinal é muito fraco, o sinal é invariavelmente detectado utilizando uma fotomultiplicadora. Normalmente um sistema para condensar o sinal e maximizar o ângulo sólido de detecção faz parte do conjunto. O sinal de espalhamento, depois de detectado é amplificado por um integrador tipo Boxcar.

O mecanismo de controle de intensidade pode ser composto por dois polarizadores, um deles móvel para variar a intensidade. Da mesma maneira, pode ser usado uma lâmina de meia onda e um cristal birrefringente. O controle de intensidade pode ser automatizado e controlado por um computador, que em geral é usado para a aquisição dos dados. A Figura 3.2 mostra a disposição dos elementos dessa montagem experimental.

Figura 3.2: Montagem experimental básica para o experimento de HRS. P_1 = polarizador ou lâmina de $\lambda/2$, P_2 = polarizador, L_1 = lente de focalização do feixe, L_2 , L_3 lentes de coleta do sinal, PMT = fotomultiplicadora, M_1 = motor de passo, D_1 = detector PIN.

O experimento também requer muito cuidado com fontes de luz externas, já que a fotomultiplicadora opera no máximo de sensibilidade. Uma proteção extra para isolar opticamente o sistema de detecção é recomendável para evitar danos à fotomultiplicadora. Importante também é filtrar o feixe de bombeio para evitar que a luz da lâmpada do laser chegue ao sistema de detecção. É recomendável usar um filtro passa banda estreito na entrada da fotomultiplicadora para melhorar a relação sinal ruído e eliminar eventuais luminescências multifotônicas.

Outro cuidado essencial é filtrar as amostras com filtros com poros de algumas dezenas de micra para eliminar partículas de impurezas. Sob o efeito da alta intensidade, partículas podem causar diversos efeitos que vão desde espalhamentos indesejáveis até a ruptura dielétrica.

O porta-amostra deve ser tal que só permita uma posição para a cubeta, do contrário pode causar diferenças no ângulo de espalhamento e caminhos ópticos diferentes para o sinal. Qualquer mudança nas condições experimentais causa alterações no valor de G e conseqüentemente compromete os resultados da medida.

O sinal de amostras que absorvem no comprimento de onda do espalhamento precisa ser corrigido para descontar as perdas durante a saída da cubeta. Do contrário, a correlação entre a referência e o segundo harmônico é perdida. Para fazer a correção é necessário conhecer a absorbância naquele comprimento de onda e o caminho óptico. O mesmo vale para absorções no comprimento de onda do bombeio. A Figura 3.3 mostra o sinal medido para uma amostra de vermelho disperso 1 (DR1) em *N*-metilpirolidone (NMP). O DR1 tem uma intensa banda de absorção centrada próximo do comprimento de onda do espalhamento.

Figura 3.3: Gráfico do coeficiente quadrático (CQ) em função da densidade medido para o DR1 em NMP. Os círculos abertos correspondem ao sinal medido sem correção para a absorção em 532 nm. Os pontos cheios após a correção.

O HRS é, de um modo geral, uma técnica com vantagens sobre as demais para se medir a primeira hiperpolarizabilidade. As principais são:

- é possível medir diretamente um composto desconhecido em solução, sem necessidade do processo de crescer cristais, que pode ser demorado ou impossível de se obter com estrutura não centro simétrica;
- é aplicável a qualquer tipo de molécula, inclusive em espécies iônicas e sem momento de dipolo;

- não requer conhecimento prévio de outras grandezas, como γ e μ no EFISH. Além do mais, está livre dos erros nas estimativas de campo local.
- a montagem experimental é relativamente simples;

Algumas dificuldades com essa técnica são:

- insensibilidade para discernir entre o sinal de segunda ordem daquele proveniente da luminescência por dois fótons, uma vez que ambos são quadráticos com a intensidade. Existem variantes da técnica para contornar este problema [42-44].
- a realização prática do experimento consome tempo. O sinal é bastante fraco e requer um grande número de médias para ser perfeitamente distinguível do ruído e é necessário medir numa faixa de intensidades que gere um número de pontos suficiente para possibilitar um ajuste quadrático. Lasers Q-switched geralmente utilizados neste tipo de experimento tem taxas de repetição baixas e é necessário esperar a coleta suficiente de sinais a cada ponto da parábola.
- as condições experimentais precisam ser mantidas estáveis durante todo o tempo da medida. O resultado final é sensível a variações ínfimas nas condições do experimento. Isto inclui mudanças no posicionamento da amostra, no alinhamento do laser, variações no ganho de elementos amplificadores, entre outros. Controlar estas variações pode ser difícil ou impossível em alguns casos.
- Ao usar o ERM com uma diferença muito grande entre o sinal da amostra e da molécula utilizada como padrão, pode ser difícil conciliar os dois sinais sob as mesmas condições experimentais. Ao ajustar a intensidade do bombeio e a sensibilidade da detecção ao valor que é apropriado para uma das moléculas, a outra pode não gerar um sinal detectável nas mesmas condições, ou então saturar a fotomultiplicadora. Achar um padrão que tenha sinal na mesma escala que a molécula a ser medida nem sempre é possível.

3.5. Espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos

Desde os primeiros experimentos de HRS relatados por Clays & Persoons, a opção pelo laser de Nd:YAG com Q-switch é praticamente unânime. Por isso a maior parte dos resultados de HRS existentes na literatura foram medidos em 1064 nm, com pulsos de cerca de 10 ns. Para satisfazer o critério de estabilidade, o sistema com “injection seed” é muitas vezes utilizado. Nos últimos anos, lasers com pulsos de femtossegundos também são empregados, mas em menor escala [44]. Diminuir a fluência diminui o espalhamento hiper-Rayleigh e conseqüentemente aumenta o tempo da medida. Outra dificuldade com os laser de femtossegundos é a elevada potência de pico, que beneficia os processos multifotônicos. Pulsos ultracurtos têm ampla banda espectral e portanto tem mais possibilidades de excitar uma banda luminescente. Todavia, algumas das alterações mais significantes da técnica de medida foram feitas utilizando laser de femtossegundo [42,45].

A variante que apresentamos utiliza um laser de Nd: YAG Q-switched e mode-locked. Os pulsos de mode-lock são da ordem de 100 ps e os pulsos de Q-switch tem duração FWHM de aproximadamente 150 ns. O feixe na saída corresponde ao mode-lock modulado pela envoltória de Q-switch, formando um trem de pulsos como mostra a Figura 3.4. O laser é um modelo Antares 76-S da Coherent, operando na frequência fundamental (1064 nm). Cada envoltória de Q-switch contém cerca de 30 pulsos de 100 ps com diferentes intensidades e o espaçamento temporal entre os pulsos de mode-lock é de 13 ns. A taxa de repetição do Q-switch pode ser controlada numa ampla faixa, que vai desde de 3 Hz a 1 KHz. Os pulsos têm um perfil espacial gaussiano, com diâmetro de 5 mm.

O método proposto consiste em aproveitar a variação de intensidade proporcionada pelo trem de pulsos como fonte de excitação para o experimento de espalhamento hiper-Rayleigh. Cada trem de pulsos contém toda a variação de intensidade que se obteria girando

mecanicamente um polarizador em 90° . Além da evidente economia de tempo, a eliminação do sistema mecânico de controle de intensidade traz como benefício mais estabilidade nas condições experimentais [46].

Figura 3.4: Trem de pulsos do laser Antares. A envoltória de Q-switch, aproximadamente gaussiana, contém cerca de 30 pulsos de mode-lock com diferentes intensidades. Os pulsos de mode-lock aparecem alargados devido ao limite de resolução temporal (~ 1 ns) do detector utilizado.

3.5.1. Montagem experimental

A maior diferença entre a montagem convencional que apresentamos na seção 4.1 é a ausência do sistema mecânico de controle de intensidade. Outras mudanças, menos significativas foram introduzidas para otimizar a medida.

Como mostra a Figura 3.5, no caminho óptico do feixe encontramos os seguintes elementos:

- Bloqueador de feixe (B) – dispositivo eletromecânico controlado pelo programa de aquisição. É utilizado para bloquear o feixe no intervalo entre medidas.
- Polarizador (P) – é utilizado para ajustar intensidade do feixe antes da medida entre o valor que é apropriado para uma boa relação sinal-ruído e a intensidade em que

começam a ocorrer fenômenos indesejáveis. Com o polarizador totalmente aberto, a potência do laser Antares chega a 1,5 W, que pode ser excessiva em muitos casos.

Figura 3.5: Montagem experimental utilizada para medir HRS com trem de pulsos. B = bloqueador de feixe, P = polarizador, BS = divisor de feixe, L_1 = lente divergente, F_1 = filtro passa baixa, L_2 = lente convergente para recolimar o feixe, L_3 = lente de focalização, E = espelho, L_4 e L_5 = telescópio, F_2 = filtro passa banda, PMT = fotomultiplicadora.

- Placa de vidro (BS) – coleta uma fração da intensidade do bombeio para referenciar o sinal. A detecção é feita com um detector PIN com resolução temporal em torno de 1 ns. O sinal desse detector é transferido para um canal do osciloscópio de médias.
- Lentes (L_1 e L_2) – L_1 é uma lente divergente utilizada para aumentar o diâmetro do feixe para 1,5 cm e L_2 é utilizada para recolimar. O objetivo é ter uma focalização curta para dessa forma evitar a geração de segundo harmônico nas interfaces da cubeta e o risco de danos nas janelas. Além disso, a focalização curta mantém o foco mais estável quando se muda o índice de refração da amostra devido à mudança na concentração.
- Filtro (F_1) – filtro passa-baixa que impede qualquer luz visível de entrar na caixa que contém a amostra e o sistema de detecção.
- Lente de focalização (L_3) – lente com $f = 3,5$ cm que focaliza o feixe de excitação no centro da cubeta com a amostra.

- Cubeta – utilizamos cubetas de vidro com 1 cm de lado e 3,5 cm de altura, com tampa de teflon para evitar a evaporação do solvente e alterações na concentração da amostra. As pequenas dimensões permitem medir com apenas 1 ml de solução, o que é interessante quando não há muito volume da amostra. O suporte da cubeta é construído com teflon e contém encaixes que permitem alojar a cubeta somente numa posição e evitar alterações na geometria do espalhamento. O suporte contém aberturas em dois lados para a entrada e saída do feixe, e nos outros dois para a saída do sinal.

O sinal de hiper-Rayleigh é coletado a 90° a partir do ângulo de incidência. O sistema de coleta e detecção é composto por:

- Espelho (E) – espelho côncavo com raio de curvatura de 8 cm que reflete uma porção do sinal de volta para a fotomultiplicadora. Está posicionado para que o raio de curvatura esteja exatamente sobre o local do espalhamento. O espelho é importante quando a amostra tem sinal fraco. Em casos em que há absorção no comprimento de onda do espalhamento não há muito ganho, já que a porção refletida tem um caminho óptico 3x maior que a direta.
- Lentes (L_4 e L_5) – L_4 é uma lente de 8 cm de diâmetro e com 8 cm de distância focal, posicionada de maneira que o ponto focal coincida com o ponto do espalhamento. A luz que está colimada após L_4 passa por L_5 , uma lente idêntica colocada a poucos centímetros da primeira. O sinal é focalizado num pequeno círculo de cerca de 2 mm de diâmetro na janela da fotomultiplicadora. O conjunto espelho, ponto de espalhamento, L_4 e L_5 estão sobre o mesmo eixo que a janela da PMT
- F_2 – filtro passa-banda centrado em 532 nm com largura de banda de 10 nm, usado para impedir que a luz com comprimentos de onda diferentes de 532 nm incida na entrada da fotomultiplicadora.

- Fotomultiplicadora (PMT) – módulo fotomultiplicador com fonte integrada Hamamatsu H5783P, com resolução temporal de cerca de 1 ns. A sensibilidade está restrita à faixa espectral que vai de 300 a 650 nm e o ganho nominal em 532 nm é de 1×10^6 .
- Como mostra a Figura 3.5, há uma caixa que isola as partes críticas do experimento da luz externa.

O sinal coletado pela PMT é transferido para um osciloscópio de 1 GHz Tektronix, modelo TDS 684c. Este osciloscópio é disparado pelo sinal de Q-switch do laser, com o devido retardo para compensar diferenças no caminho dos sinais. O osciloscópio tem 4 canais e é capaz de fazer a média de até 10000 leituras, sendo suficientemente sensível para dispensar o uso do amplificador boxcar. É possível visualizar na tela o trem de pulsos do sinal e da referência simultaneamente.

O processo de medida é controlado pelo programa de aquisição, que também controla o tempo de coleta e o número de leituras sobre o qual o osciloscópio deve fazer médias. A função mais críticas do programa é localizar as posições de cada pulso, do sinal e da referência, e extrair os valores máximos. Estes valores são apresentados na tela de forma gráfica após cada medida, e armazenados para a análise posterior. Após o comando de medida, o programa aciona o bloqueador para interromper a passagem de luz e instrui o osciloscópio a realizar um número pré-determinado leituras. Esta medida preliminar é utilizada como o nível de ruído a ser subtraído do sinal. Na etapa seguinte, um comando de desbloqueio libera o feixe laser e o programa faz um certo número de aquisições para determinar a posição dos picos. Quando esta etapa é concluída, começa a medida propriamente dita. Após a coleta do sinal o feixe é novamente bloqueado através de um comando do programa, o nível de ruído é subtraído e os máximos dos picos do sinal e da referência podem ser salvos. Ao término da medida os valores são apresentados de forma

gráfica na tela do computador. É possível preservar dados das medidas anteriores na tela e acompanhar a evolução do sinal para diferentes concentrações. A Figura 3.6 mostra a cópia da tela do computador para uma medida realizada numa molécula de porfirina em metanol.

Figura 3.6: Cópia da tela do computador durante a medida de uma molécula de porfirina (ver texto). A parte de baixo da tela também contém sinais de outras moléculas medidas anteriormente. O gráfico da razão entre o sinal e o quadrado da referência, que neste caso está fora de escala.

Os parâmetros da medida estão no canto superior esquerdo. Na ocasião coletamos 6000 médias e deixamos o osciloscópio acumular dados durante 15 s, com o laser operando em 400 Hz. Também do lado esquerdo, ao centro está o gráfico da razão entre o sinal e o quadrado da referência em função da referência. Bem ao centro está o gráfico do sinal em função da referência. No lado direito estão os gráficos dos máximos dos picos do trem de pulsos para o sinal e para a referência. A parte de baixo da tela contém os dados acumulativos das medidas anteriores. Os picos que mantêm a mesma amplitude correspondem ao sinal da referência. Os picos cuja intensidade varia correspondem ao sinal. O primeiro pico de sinal, à esquerda, é o metanol puro que tem sinal baixo. Os quatro picos seguintes são da mesma amostra de paranitroanilina em metanol, usada na calibração. Os cinco picos seguintes

também são da *pNA*, diluída progressivamente. Na parte final, os 4 picos mais altos são da amostra de porfirina, gradualmente diluída. O último desses picos é o do sinal que está sendo mostrado na parte de cima da tela.

3.6. Melhorias obtidas com a técnica de HRS com trem de pulsos

Utilizamos a montagem descrita na seção anterior para determinar a hiperpolarizabilidade de várias moléculas, algumas com valores conhecidos, outras não. Em todos os casos, o uso do trem de pulsos mostrou vantajoso sobre a montagem convencional com laser de nanossegundos que utilizávamos antes. O uso do trem de pulsos é uma maneira eficiente de medir espalhamento hiper-Rayleigh, com muito boa reprodutibilidade para os resultados [46].

Uma das maiores vantagens é eliminação do controle mecânico da intensidade. O tempo de medida da parábola inteira é reduzido ao tempo que levaria para se obter um ponto. Para quantificar, com um laser de nanossegundos é necessário realizar a média sobre o sinal espalhado por pelo menos 300 pulsos de Q-switch para obter uma estatística razoável. O laser de nanossegundos que temos disponível opera no máximo em 20 Hz. 300 pulsos a 20 Hz significam 15 segundos de espera para cada ponto da parábola. Um caso típico, 30 pontos para definir o perfil parabólico, implica em pelo menos 450 s para medir cada solução. Contado o tempo que leva para mover o mecanismo de controle de uma intensidade para outra e o retorno ao início do percurso após o fim da medida, resulta em no mínimo 20 min para medir cada solução. Esta estimativa é bastante otimista; na prática a medida de uma molécula pode se estender por meio dia usando esta metodologia [47]. No laser de picossegundos, com o Q-switch operando em 400 Hz, é possível fazer a média sobre 4000 pulsos em 10 ou 12

segundos, e que resulta na parábola inteira. A diferença na fluência entre os dois tipos de laser é compensada por um número maior de pulsos. A ausência do controle mecânico de intensidade também diminui a possibilidade de ocorrer desalinhamento. O fator determinante sobre o tempo que leva para medir uma molécula não é mais a medida em si, e sim o preparo das amostras.

A técnica com trem de pulsos oferece maneiras exclusivas de inspecionar o sinal durante a medida e verificar se tem alguma contribuição de origem diferente do que o espalhamento hiper-Rayleigh. A mais imediata é a superposição dos pulsos causada por efeitos lentos, como os de luminescência por dois ou mais fótons. Nestes casos, dependendo do tempo de vida da luminescência, o sinal é alargado e ocorre a superposição dos pulsos. Este efeito pode ser visto na Figura 3.7, para uma amostra de Rodamina 6G em etileno glicol. Embora a técnica não permita eliminar estes tipos de artefatos, ao menos é possível evitar a medida, que resultaria em valores superestimados para a primeira hiperpolarizabilidade.

Figura 3.7: Sinal coletado para uma amostra de Rodamina 6G em etileno glicol, tal como é visto na tela do osciloscópio. A presença de luminescências com tempo de vida longo causa a superposição dos picos.

Outra particularidade é o aumento do sinal na parte inicial do trem de pulsos e o decréscimo na segunda metade. O gráfico do sinal x referência resulta numa parábola que

parte da origem, vai até o máximo e volta sobre a mesma curva (Figura 3.6). Se houver algum sinal atrasado, por pequeno que seja, a parábola não volta sobre a mesma curva. Esta inspeção é particularmente interessante para a discriminação temporal de luminescências por multifótons. Em geral, as luminescências por dois ou mais fótons tem baixo rendimento no regime de picossegundos, e não são óbvias como na Figura 3.7. Mesmo assim, podem alterar o valor da hiperpolarizabilidade. Embora a técnica ofereça boas chances de detectar a presença de luminescências, ela não oferece meios de eliminar a contribuição multifotônica.

O comportamento do sinal medido é bem característico, e alterações na forma são facilmente perceptíveis. A Figura 3.8(a) mostra o sinal medido para a pNA em acetona. O gráfico da Figura 3.8(b) mostra o sinal e a referência normalizados, sobre os mesmos eixos. O comportamento não linear é bem nítido.

Figura 3.8: (a) Sinal de espalhamento hiper-Rayleigh de uma solução de pNA em metanol, após 4000 médias, tal como é visto tela do osciloscópio. (b) Intensidades relativas da referência e do sinal resultantes da medida de uma solução de pNA em metanol. A curva preta corresponde ao sinal da referência e a cinza ao sinal espalhado, onde se vê a dependência não linear.

A técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos introduzida neste capítulo foi aplicada para obter os resultados apresentados nos capítulos seguintes.

4. Primeira hiperpolarizabilidade da dianilina e da paranitroanilina

Nesta parte do trabalho apresentamos os resultados experimentais e calculados para as hiperpolarizabilidades das moléculas de paranitroanilina (*p*NA) e dianilina (4DDP) em diferentes solventes. Ambas as moléculas são aromáticas, derivadas da anilina. A *p*NA é um corante com forte absorção de luz na parte azul do espectro visível, o que lhe confere a cor amarela. A dianilina tem a cor marrom, com uma banda larga e fraca no espectro de absorção do visível. A molécula de *p*NA já foi muito estudada, em particular sua hiperpolarizabilidade [18,45,48-56]. Um dos motivos para voltarmos a ela foi testar a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos e ver até que ponto e com quais dados da literatura os nossos resultados são comparáveis e reproduzíveis. Esta meta foi atingida, mas achamos interessante apresentar os resultados aqui em paralelo com os obtidos para a dianilina. Utilizamos a mesma metodologia para estudar ambas, medindo e calculando os valores da primeira hiperpolarizabilidade em diferentes solventes.

Como dissemos, tanto a paranitroanilina quanto a dianilina são derivadas da anilina, mas as semelhanças acabam neste ponto. A *p*NA é uma molécula conjugada (Figura 4.1(a)), com um grupo doador (NH₂) e aceitador (NO₂) nas extremidades. A conformação praticamente planar em todos os solventes e a hiperpolarizabilidade é atribuída ao efeito de transferência de cargas entre os grupos radicais. O espectro de absorção no visível, e UV próximo mostra somente uma banda atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

A estrutura da dianilina lembra duas anilinas conectadas em série (Figura 4.1(b)), com a conjugação quebrada entre os dois anéis. Existe um grupo doador (NH₂) em uma extremidade da molécula e um grupo fenil na outra, que pode funcionar tanto como um fraco

aceitador ou um fraco doador [11]. A conformação não é planar da dianilina não é planar como a da *p*NA, que tem β_{zzz} como componente principal da primeira hiperpolarizabilidade. Na dianilina outras componentes da hiperpolarizabilidade também contribuem para o sinal, inclusive componentes de octupolo.

Figura 4.1: Moléculas de *p*NA e dianilina otimizada no vácuo. (a) A molécula de paranitroanilina tem conformação planar. (b) Na molécula de dianilina, o grupo fenil forma um ângulo diedro de 129,7° em relação ao plano definido pelo grupo p-diaminofenil.

4.1. Procedimento experimental

As hiperpolarizabilidades da *p*NA foram medidas com a técnica de hiper-Rayleigh com trem de pulsos, usando a montagem experimental descrita no Capítulo 3. Para cada solvente utilizado, preparamos uma solução inicial de aproximadamente $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. As soluções iniciais foram diluídas em 5 concentrações diferentes para determinar a dependência do sinal com a densidade molecular. As concentrações subseqüentes à primeira foram calculadas a partir dos espectros de absorção UV-Vis, medidos com um espectrofotômetro Cary 17. Antes de cada medida, as soluções foram filtradas utilizando filtros Millipore com orifícios de 0.22 μm . Este procedimento foi adotado para medir a *p*NA em 8 solventes. Todos os solventes utilizados tinham grau de pureza P.A. Também medimos o sinal de espalhamento

hiper-Rayleigh de cada um, puro e filtrado, para obter um ponto extra no gráfico do coeficiente quadrático versus concentração.

O procedimento descrito no parágrafo anterior também foi utilizado para medir as hiperpolarizabilidades da dianilina em 7 solventes. A dianilina, fornecida sob o nome *N*-phenyl-1,4-phenylenediamine pela Aldrich Chemical Company, Inc. foi obtida no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Este produto tem 98% de pureza, sob a forma sólida de pequenas escamas marrons. Utilizamos concentrações de aproximadamente $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, que verificamos em medidas exploratórias, ser ótima para a medida de HRS. As amostras foram completamente diluídas com ultra-som para assegurar a homogeneidade da solução. Medimos o espectro de absorção entre 350 e 950 nm. O espalhamento hiper-Rayleigh foi medido logo em seguida para evitar oxidações que eventualmente poderiam deteriorar a amostra. Utilizamos a *p*NA em metanol, tomando $\beta = 25,9 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ para calibração [48]. A estabilidade do laser e as demais condições experimentais foram monitoradas para evitar qualquer alteração que poderia resultar em perda da calibração.

Para determinar o comprimento de onda do máximo de absorção da banda localizada no UV, foi necessário diluir as soluções iniciais em cerca de 10 vezes e utilizar uma cubeta de quartzo com 2 mm de caminho óptico.

4.2. Cálculos de química quântica

Utilizamos o método de Hartree-Fock restrito (RHF), implementado no pacote Gaussian 03W (Gaussian 03: x86-Win32-G03 Ver B.04 2-Jun-2003). A estrutura de cada molécula foi desenhada utilizando o GaussView, que acompanha o pacote. Essa estrutura foi desenhada plana e armazenada para servir de ponto de partida para todos os cálculos seguintes.

Escolhemos o método de Hartree-Fock autoconsistente (RHF-SCF) e o conjunto de funções de base STO 6-311, difusas e polarizadas. Adotamos esta metodologia por observar na literatura que ela reproduz resultados experimentais com boa aproximação.

As etapas do cálculo incluem a otimização da molécula no solvente e de frequências, necessário para retornar os valores das polarizabilidades e hiperpolarizabilidades. Utilizamos a seguinte linha de comando:

```
#p opt freq=noraman rhf/6-311++g(d,p) scrf=(solvent=acetone) geom=connectivity polar
```

As instruções *p*, *freq=noraman*, *geom=connectivity* e *polar* não interferem nos resultados e estão somente relacionadas a maneira como os resultados são apresentados. Os comandos relevantes são:

- *opt* - solicita a otimização da estrutura. É realizada na primeira etapa do cálculo, levando em conta a presença do solvente.
- *rhf/6-311++g(d,p)* - instrui o programa a utilizar o método de Hartree-Fock restrito. Restrito neste caso se refere a moléculas com um número par de elétrons e cada par ocupando um orbital com spin em antiparalelo. 6-311++g(d,p) designa o conjunto de funções de base utilizadas. São bases de Pople que incluem efeitos de polarização para átomos mais pesados (d) e para os hidrogênios (p). A polarização permite a mudanças na forma dos orbitais e que orbitais mais elevados (d,p) possam ser incluídos no cálculo. No caso em questão, estamos permitindo que átomos de H possam ter orbitais p e os demais átomos até d. A difusão (++) permite que os orbitais ocupem regiões maiores do espaço, para melhorar a descrição de elétrons longe dos núcleos. Com esse comando é permitida a difusão para todos os átomos, inclusive para o hidrogênio.
- *scrf=(solvent=...)* - instrui o programa a utilizar o método do campo de reação autoconsistente (SCRF). Discutimos a metodologia para incluir o efeito dos solventes no Capítulo 2. Sem comandos explícitos para utilizar determinado método, como

utilizamos, Gaussian 03W usa o “default” que é o modelo do contínuo polarizável (IEF-PCM). (Figura 4.2). IEF se refere ao formalismo utilizado para resolver o modelo.

Figura 4.2: Representação esquemática do modelo PCM. Em branco estão algumas das esferas que formam a cavidade para a molécula (no centro) [29].

O Gaussian 03W traz os dados sobre todos os solventes que utilizamos, exceto para o NMP (*N*-metilpirolidone) e o *p*-dioxano. Para estes foi necessário fornecer os dados que o programa precisa para simular o campo de reação.

Entre os resultados dos cálculo que nos interessam no momento, está a estrutura otimizada da molécula e as 10 componentes independentes do tensor primeira hiperpolarizabilidade: β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yyy} , β_{xxz} , β_{xyz} , β_{yyz} , β_{xzz} , β_{yzz} , β_{zzz} . Reconstruímos o tensor $\vec{\beta}$ utilizando a simetria de Kleinman para calcular o valor da primeira hiperpolarizabilidade, tal como ela é medida com a técnica de Espalhamento hiper-Rayleigh. Para tanto utilizamos as equações (3.23), (3.24) e (3.25). O resultado obtido dessa maneira é o valor $\beta_{HRS}(0)$, a primeira hiperpolarizabilidade na frequência ($\omega = 0$), isenta do engrandecimento por ressonâncias. Para tornar os resultados comparáveis com os medidos, é necessário fazer algum tipo de correção. Utilizamos o modelo de dois níveis, tal como foi discutido na subseção 2.3.1 para calcular β_{HRS} em 1064 nm.

4.3. Resultados

4.3.1. Medidas de absorção

O espectro UV-Vis da *p*NA mostra uma banda de absorção em torno de 370 nm, que se estende para o azul da faixa visível. A Figura 4.3 mostra o pico de absorção normalizado para alguns solventes. A banda é muito intensa e a medida só foi possível reduzindo o caminho óptico. O propósito dessa medida era determinar a forma da banda. Os valores de λ_{max} podem ser encontrados em diversas fontes da literatura, na referência [11] por exemplo. A forma da curva de absorção sugere a superposição de mais de uma banda.

Figura 4.3: Espectro de absorção da paranitroanilina em alguns solventes. Utilizamos duas lâminas de vidro unidas por uma gota da solução diluída entre elas. Esse método não permite obter valores absolutos para a absorbância.

Os valores de λ_{max} da *p*NA para os solventes que utilizamos estão na Tabela 4.1. Os valores que medimos diferem em dois ou três nanômetros para alguns solventes, mas consideramos que os resultados da literatura foram obtidos por técnicas mais precisas e por isso usamos os das referências [11] e [51]. Em princípio se esperaria que o deslocamento dos máximos de absorção seguisse alguma relação com outros parâmetros físicos do solvente. A

Tabela 4.1 contém os valores do comprimento de onda do máximo de absorção, ordenados em ordem crescente de polaridade (como definido na referência [57]) de cada solvente. A tabela está classificada em ordem crescente de polaridade. Qualquer que seja o ordenamento, não se observa uma relação definida entre $\lambda_{\max}$ e algum desses parâmetros.

Tabela 4.1: Comprimento de onda dos máximos de absorção da *pNA* em diferentes solventes, ordenados de acordo com a polaridade do solvente.

Solvente	Polaridade[†]	$\lambda_{\max}$ (nm)[†]
CHCl₃ (clorofórmio)	25,9	348
DCM (diclorometano)	30,9	350
Acetona	35,5	368
NMP	36,0	386
DMSO (dimetil sulfóxido)	44,4	389
p-Dioxano	44,4	354
EtOH (etanol)	65,4	371
MeOH (metanol)	76,2	370

[†] Valores dados nas referências [51] e [11].

O espectro de absorção da dianilina mostra uma banda intensa de absorção no UV próximo, em torno de 280 nm. Na faixa do espectro visível existe uma estrutura larga e de baixa absorção, que se estende desde o UV até cerca de 800 nm. Ambas características podem ser observadas na Figura 4.4. Devido à grande diferença de absorção, não é possível observar as duas na mesma escala e concentração. A região entre 370 e 1000 nm foi medida em cubeta com caminho óptico de 1 cm, em amostras com densidade molecular de $5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Entre 260 e 370 nm, utilizamos uma solução diluída por um fator de cerca de 10 e uma cubeta de 2 mm.

A banda mais intensa está afastada do comprimento de onda em que ocorre o segundo harmônico do nosso experimento de HRS. Os efeitos de ressonâncias no UV são pequenos em comparação com os de outras bandas mais próximas. Estamos mais interessados em investigar os efeitos das bandas no visível sobre a hiperpolarizabilidade. A Figura 4.5 mostra as absorções no visível para 5 dos 7 solventes que utilizamos no estudo da dianilina.

Figura 4.4: Espectro de absorção da dianilina em NMP. A curva tracejada foi obtida com concentração de $5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A curva contínua foi obtida com 1/10 da concentração e 1/5 do caminho óptico.

Figura 4.5: Espectros de absorção da dianilina em vários solventes. As concentrações variam entre 2 e $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A banda intensa no UV próximo é devida às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos anéis aromáticos. Já as bandas do visível possuem energia e comprimentos de onda característicos de transições proibidas como as $n \rightarrow \pi^*$. Os dois elétrons nos grupos amina, que não participam da ligação molecular, são responsáveis por esta transição. Isso fica bem evidente num processo de protonação. Os prótons se prendem aos pares de elétrons e travam a transição. As bandas no visível desaparecem e a solução se torna transparente. Os espectros da Figura 4.6 são da

dianilina em DMSO, com a mesma concentração. Uma das amostras foi dopada parcialmente com ácido clorídrico.

Figura 4.6: Espectros de absorção da dianilina em DMSO, correspondentes a uma mesma concentração. Uma das amostras está no estado original (linha contínua), a outra foi dopada com ácido clorídrico. A quantidade de ácido adicionado foi calculada para protonar cerca de 50% das moléculas.

Para localizar a posição exata dessas bandas ajustamos uma composição de curvas gaussianas nos espectros. Com duas gaussianas o ajuste não é muito bom. Utilizando três gaussianas e presumindo uma terceira banda centrada em maiores comprimentos de onda, é possível reproduzir o espectro de absorção. A Figura 4.7 mostra o ajuste para a dianilina em DMSO. Convém ressaltar que este ajuste provavelmente não seja a única composição gaussiana que reproduz a curva. Utilizamos este recurso como forma de obter valores mais precisos para a posição dos picos. Como sugere a Figura 4.7, o ajuste é condizente com o que se observaria por inspeção visual. É difícil avaliar os demais espectros e estimar a posição dos máximos de maneira coerente sem usar algum procedimento sistemático.

Convencionamos designar as bandas pela ordem crescente em comprimento de onda em que elas aparecem no espectro. Assim chamamos de B_1 a banda no UV e as seguintes de B_2 , B_3 e B_4 . Esclarecemos que essa nomenclatura não segue nenhuma das muitas convenções para designar bandas com caracteres alfanuméricos.

Figura 4.7: Ajuste de múltiplas gaussianas para reproduzir o espectro de absorção da dianilina em DMSO.

Os resultados do ajuste de 3 gaussianas aos espectros de absorção estão resumidos na Tabela 4.2, que também está em ordem crescente de polaridade dos solventes. Aparentemente existe uma correlação entre a polaridade e o deslocamento solvatocrômico para as bandas B_2 e B_3 . A banda B_2 tem um deslocamento crescente com a polaridade para regiões de energia mais alta, exceto para o THF. A banda B_3 se desloca no sentido contrário.

Também consideramos que a banda B_4 contém um erro muito maior do que as demais, por que é relativamente fraca e o ajuste depende muito da área das outras duas.

Tabela 4.2: Valores de λ_{max} para as bandas B_1 , B_2 e B_4 da dianilina, obtidos por ajuste de gaussianas aos espectros de absorção. Os solventes estão em ordem crescente de polaridade.

Solvente	$B_1^\dagger$	B_2	B_3	B_4
THF	285	419	531	693
Clorofórmio	286	415	533	717
Acetona ‡	-	410	535	664
NMP	288	422	553	737
DMSO	291	424	557	679
Etanol	286	415	560	688
Metanol	284	415	566	659

† O máximo de absorção da banda B_1 é resultado de uma medida de absorção em separado.

‡ A acetona não é transparente nesta região do espectro.

A Tabela 4.2 mostra que a banda B₃ está criticamente próxima de 532 nm. Embora nenhuma coincida exatamente com o segundo harmônico, a precisão da medida e o método de ajuste resultam num erro de alguns nanômetros. Contudo, não observamos nenhum comportamento muito fora do padrão para as medidas em solventes que tem máximos de absorção muito próximos de 532 nm em relação aos mais afastados.

4.3.2. Medidas de espalhamento hiper-Rayleigh

As medidas de HRS para ambas as moléculas resultaram em sinais quadráticos com a intensidade (Figura 4.9(a)). Para verificar essa dependência utilizamos gráficos $\log(I_{2\omega})$ x $\log(I_{\omega})$, como os da Figura 4.8. O ajuste lineares resultam num valor próximo de 2 se o sinal for quadrático. Para os gráficos mostrados, as inclinações são respectivamente 2.00 para a pNA e 1.95 para a dianilina. Estes coeficientes são sensíveis aos offset, e se este for alto é necessário deslocar o vértice da parábola para a origem antes de verificar a inclinação no gráfico $\log(I_{2\omega})$ x $\log(I_{\omega})$. Para a dianilina foi necessário efetuar a correção do sinal espalhado, devido à absorção em 532 nm. Utilizamos a lei de Beer-Lambert com os valores medidos da absorbância neste comprimento de onda, levando em conta a contribuição do espelho:

$$I_{2\omega} = \frac{2S_{2\omega}}{10^{-\frac{1}{2}Abs(532)} + 10^{-\frac{3}{2}Abs(532)}} \quad (4.1)$$

onde $I_{2\omega}$ é a intensidade do sinal de espalhamento, $S_{2\omega}$ é o sinal medido e $Abs(532)$ é o valor da absorbância medido em 532 nm. A equação (4.1) supõe que o espalhamento ocorre no centro da cubeta, que tem 1 cm de caminho óptico.

Figura 4.8: Gráfico $\log(I_{2\omega})$ x $\log(I_{\omega})$ (pontos) dos sinais medidos para a paranitroanilina (a) e para a dianilina (b), ambas diluídas em DMSO. As linhas correspondem aos ajustes lineares.

Analizamos os dados do espalhamento hiper-Rayleigh obtendo a forma gráfica da razão entre o sinal medido e o quadrado do sinal da referência:

$$\frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} = G(N_s \beta_s^2 + N \beta^2) \quad (4.2)$$

A razão (4.2) é constante para dada concentração e corresponde ao coeficiente quadrático do ajuste parabólico, desde que a parábola tenha o vértice na origem. Preferimos este método por que ele permite inspecionar melhor o comportamento do sinal e discriminar melhor entre a região ruidosa e a parte que assume valores constantes, como pode ser observado na Figura 4.9(b).

Escolhemos a medida da *p*NA em um dos solventes para servir de calibração. A opção pelo p-dioxano ($\beta = 16.9 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$) nos pareceu sensata porque o valor tem menos flutuações na literatura. Os resultados para a medida da primeira hiperpolarizabilidade da *p*NA estão resumidos na Tabela 4.3. Também constam os valores mais frequentemente

encontrados na literatura. A terceira coluna contém a diferença relativa entre os dois valores, em porcentagem. Incluímos o valor do *p*-dioxano para comparações posteriores.

Figura 4.9: Espalhamento hiper-Rayleigh para 5 diferentes concentrações de *p*NA dissolvido em NMP. A curva cujo sinal é o mais baixo corresponde ao solvente puro. Em (a), a intensidade do sinal de espalhamento em função do sinal da referência. Em (b) o gráfico da razão entre o sinal medido e o quadrado da intensidade da referência.

Tabela 4.3: Primeira hiperpolarizabilidade da *p*NA obtida pro espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos.

Solvente	$\beta_{\text{experimental}}$ ($\times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$)	$\beta_{\text{literatura}}^\dagger$ ($\times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$)	Diferença (%)
Clorofórmio	18,4	17,5	-5,1
DCM	17,7	18,8	5,9
Acetona	23,6	24,5	3,7
NMP	32,1	38,4	16,4
<i>p</i> -dioxano*	16,9	16,9	-
DMSO	25,3	26,2	3,4
Etanol	24,4	25,2	3,2
Metanol	24,8	25,9	4,2

* O *p*-dioxano foi usado para calibrar as demais medidas

[†] Todos os valores são da referência [48], exceto para o NMP que é da referência [51].

Os valores da Tabela 4.3 são dados em unidades eletrostáticas (esu), como é usual para a primeira hiperpolarizabilidade. Neste sistema, as unidades de β são $\text{cm}^5/\text{statCoulomb}$,

muitas vezes abreviado para “cm⁵/esu” ou simplesmente “esu”. Em trabalhos teóricos é comum utilizar unidades atômicas (a.u.) para β . O fator de conversão é:

$$\beta(esu) = 8,6392213893 \times 10^{-33} a.u. \quad (4.3)$$

Observamos que os valores da Tabela 4.3 concordam melhor com os do trabalho de Huyskens *et al.* [48]. Por isso escolhemos essa referência para comparação, exceto para o NMP, para o qual só encontramos um valor na literatura, medido com a técnica de EFISH [51]. É interessante observar que de acordo com a Tabela 4.1, a ressonância do NMP está em energias mais altas do que a do DMSO. Considerando um erro razoável para o espectrofotômetro, os λ_{max} dos dois solventes estão muito próximos. Mas os valores de β estão muito mais afastados do que o erro experimental.

A paranitroanilina é uma molécula destacada na literatura pela alta hiperpolarizabilidade em relação ao seu tamanho. O valor de β é atribuído à transferência de carga entre os grupos aceitador e doador, como discutimos no Capítulo 2. A dianilina não se enquadra nesta categoria por não ser conjugada. Portanto, não se espera que tenha hiperpolarizabilidade maior que a da *p*NA. Por outro lado, realizamos as medidas muito dentro da banda, o que resulta em engrandecimento por ressonância. Os valores medidos são de fato ~4 vezes maiores que os da *p*NA, como pode ser visto na Tabela 4.4.

Tanto os valores da *p*NA como as da dianilina estão sob efeitos da proximidade da ressonância, que varia de acordo com o solvente. As hiperpolarizabilidades portanto, dependem do comprimento de onda usado da medida. Se o deslocamento das bandas obedecesse a alguma relação entre a *p*NA e a dianilina, poderíamos comparar valores das duas moléculas no mesmo solvente. Mas mesmo isso não é possível, como mostram as Tabela 4.1 e Tabela 4.2, os máximos de absorção para as duas moléculas também não mantêm uma relação fixa.

Tabela 4.4: Primeira hiperpolarizabilidade da dianilina em diferentes solventes medida com a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos.

Solvente	$\beta_{experimental}$ ($\times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$)
THF	148,0
Clorofórmio	79,27
Acetona	154,3
NMP	182,2
DMSO	117,1
Etanol	60,75
Metanol	63,09

A alteração do campo local pode ser acompanhada por alterações estruturais na molécula. Estas alterações podem afetar tanto a conformação molecular quanto a distribuição de cargas. Como consequência, a posição da banda de ressonância se altera. A mudança na estrutura e na distribuição eletrônica muda a hiperpolarizabilidade independente do engrandecimento por ressonância. Por exemplo, a molécula pode assumir uma conformação em dado solvente que lhe confira uma maior hiperpolarizabilidade. Mas ao mesmo tempo, a banda pode se afastar ou aproximar do comprimento de onda do segundo harmônico. Dependendo da direção do deslocamento da banda, o valor medido de β não vai corresponder à mudança na conformação.

Em resumo, o engrandecimento por ressonância é um entrave na comparação dos resultados experimentais entre si, e também com resultados teóricos. Uma maneira de contornar esse obstáculo é usar algum tipo de correção que elimine estes efeitos ressonantes. Para a *pNA* podemos usar o modelo de dois níveis apresentado no Capítulo 2. Mas usar um modelo de dois níveis para a dianilina é no mínimo inadequado. O argumento utilizado na literatura ao aplicar este modelo a moléculas com vários níveis é que a contribuição dominante é a da banda com energia mais próxima e maior que a do segundo harmônico. Este argumento leva à dúvida de qual banda usar quando há uma banda muito fraca próxima, e outra muito intensa um pouco mais afastada da energia do espalhamento. O fator de correção

a ser utilizado, equação (2.31), não tem nenhuma informação sobre a força de oscilador da transição ou sobre a largura da ressonância. Mesmo assim, seguimos o exemplo da literatura e corrigimos os valores para a ressonância utilizando esse modelo.

4.3.3. Valores calculados

Para a *p*NA todos os cálculos correram bem, exceto para o THF, que após várias tentativas resultou em erro. Como não queríamos mudar a metodologia, decidimos excluir a *p*NA neste solvente do nosso trabalho. Os valores calculados para os momentos de dipolo para β e os estão na Tabela 4.5. Os valores de $\beta_{Teo}(0)$ foram obtidos a partir das componentes calculadas como descrito no início deste capítulo.

Tabela 4.5 : Valores calculados com o método de Hartree-Fock para os momentos de dipolo e primeiras hiperpolarizabilidades da paranitroanilina.

Solvente	Momento de Dipolo (D)	$\beta_{Teo}(0)$ (x 10^{-30} cm ⁵ /esu)
Clorofórmio	8,97	8,99
DCM	9,38	11,07
Acetona	9,70	13,94
NMP	9,81	13,74
p-dioxano	8,13	12,94
DMSO	9,86	8,09
Etanol	9,76	13,31
Metanol	9,83	13,88

Os valores de β da tabela acima contém as contribuições das mesmas componentes do tensor que são medidas com HRS, e são portanto valores equivalentes. Não inserimos nenhuma informação sobre a energia de excitação no procedimento de cálculo do Gaussian, embora isso possa ser feito. Portanto, os valores calculados são isentos de engrandecimento por ressonância e correspondem ao valor $\beta(\omega=0)$.

Para fazer a comparação com os resultados experimentais, é preciso levar em conta os efeitos da proximidade da ressonância. O recurso disponível para a correção é o modelo de dois níveis introduzido no Capítulo 2. Vemos que mesmo que o afastamento médio entre a posição do máximo do pico de absorção e o comprimento de onda do espalhamento seja de 165 nm, o efeito da ressonância não pode ser desprezado. Reescrevendo a equação (2.31) em termos do comprimento de onda, obtemos:

$$F(\lambda) = \frac{\lambda^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)(\lambda^2 - 4\lambda_0^2)} \quad (4.4)$$

onde λ é o comprimento de onda da excitação e λ_0 é o comprimento de onda da ressonância. O fator de correção (4.4) pode ser usado para calcular o valor de $\beta(\omega=0)$ ou ser usado de modo inverso para obter valores engrandecidos por ressonância $\beta(\omega \neq 0)$. Preferimos a segunda alternativa, assim vamos acrescentar os efeitos do engrandecimento por ressonância aos valores calculados, utilizando:

$$\beta(\lambda) = \frac{\beta_{Teor}(0)}{F(\lambda)} \quad (4.5)$$

onde $\beta_{Teor}(0)$ é o valor calculado. Na Tabela 4.6 apresentamos o resumo dos resultados para a pNA, contendo o comprimento de onda λ_{max} da ressonância, o fator de correção $F(\lambda)$ calculado com a equação (4.4), os resultados dos cálculos de química quântica ($\beta_{Teor}(0)$), a hiperpolarizabilidade medida com HRS ($\beta_{Exp}(1064)$) e o valor corrigido de ($\beta_{Teor}(1064)$) utilizando a equação (4.5).

A diferença média entre os valores calculados e os valores experimentais é de 15 %. Consideramos este resultado bastante satisfatório principalmente porque não temos muita experiência em utilizar métodos de química quântica. Ainda assim, utilizando um dos procedimentos mais simples de cálculo, os valores calculados são mais precisos do que muitos experimentos de HRS, que em condições ordinárias resultam num erro em torno de

20%. Muitos valores calculados da literatura tem diferenças maiores em relação aos medidos [58,59]. Os resultados que obtivemos se devem em parte ao método de extrair o valor correspondente de β , que de fato leva em conta as contribuições medidas pelo HRS.

Tabela 4.6: Resumo dos resultados das medidas e cálculos obtidos para a *pNA* dissolvida em diferentes solventes. A última coluna contém a diferença percentual entre os valores experimentais e teóricos.

Solvente	λ_{max} (nm)	$F(\lambda)$	$\beta_{Teor}(0)^\dagger$	$\beta_{Exp}(1064)^\dagger$	$\beta_{Teor}(1064)^\dagger$	Diferença (%)
Clorofórmio	348	0,511	8,99	18,4	17,6	4,3
DCM	350	0,506	11,07	17,7	21,9	-24
Acetona	368	0,459	12,94	23,6	28,2	-20
NMP	386	0,411	13,88	32,1	33,8	-5,2
<i>p</i>-dioxano	354	0,496	8,09	16,9	16,3	3,5
DMSO	389	0,403	13,94	25,3	34,6	-37
Etanol	371	0,451	13,31	24,4	29,5	-21
Metanol	370	0,454	13,74	24,8	30,3	-22

[†] Os valores das hiperpolarizabilidades são dados em unidades de $1 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$

A falha em calcular as contribuições adequadas de cada componente resulta em diferenças que dão origem a erros grandes no final. Por exemplo, uma aproximação comum é supor que somente a componente β_{zzz} contribui de maneira relevante para a hiperpolarizabilidade da *pNA*. Outros autores supõem que somente as componentes β_{xxz} , β_{yyz} e β_{zzz} são relevantes. Por exemplo, se levássemos em conta somente a componente β_{zzz} da *pNA* em *p*-dioxano, acharíamos os valores de $\beta_{Teor}(0) = 20.60 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ e $\beta_{Teor}(1064) = 41.57 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$. O valor a mais se explica por haverem componentes negativas no tensor e a equação (2.13) ter termos negativos.

Talvez seja mais interessante olhar para a forma gráfica dos resultados e ver se existe alguma tendência ou relação fixa entre os resultados. A Figura 4.10 mostra os valores medidos e calculados na forma gráfica. O eixo das abscissas contém somente o nome do solvente, por que não há alguma função simples que cause uma variação linear nas hiperpolarizabilidades. O gráfico mostra que existe uma correlação entre valores medidos e

calculados, mesmo que os valores absolutos sejam diferentes. A maior diferença nos valores corresponde à do DMSO, que como veremos para os cálculos da dianilina, parece oferecer alguma dificuldade para o Gaussian.

Figura 4.10: Gráfico dos valores experimentais (círculos) para a *p*NA obtidos por HRS e valores teóricos (triângulos) obtidos com o método RHF.

Usamos a mesma metodologia para obter os valores de β calculado para a dianilina a partir das componentes do tensor. Para corrigir o engrandecimento por ressonância utilizando as equações (4.4) e (4.5), devemos utilizar a banda com energia maior que 532 nm, do contrário teremos valores negativos. Por isso devemos utilizar os valores λ_{max} da banda B₂. Os valores obtidos estão na Tabela 4.7. λ_{max} é comprimento de onda da ressonância imediatamente acima do segundo harmônico, $F(\lambda)$ é o fator de correção calculado com a equação (4.4), $\beta_{Exp}(1064)$ é a hiperpolarizabilidade medida com HRS. $\beta_{Teor}(0)$ é valor da hiperpolarizabilidade calculada com o Gaussian e $\beta_{Exp}(0)$ é o valor experimental corrigido utilizando o fator de correção $F(\lambda)$.

Os valores calculados, $\beta_{Teor}(0)$, são condizentes para uma molécula como a dianilina, que não tem as características que realçam a primeira hiperpolarizabilidade. Comparado com o $\beta_{Teor}(0)$ obtido para a *p*NA, os valores são cerca de 3 vezes menores. Os resultados teóricos,

mesmo corrigidos para levar em conta os efeitos da ressonância, chegam a somente 10% dos valores experimentais. Existem duas possibilidades para essa diferença. Uma delas é que a metodologia de cálculo (RHF), que reproduziu bem os valores experimentais da *p*NA, falhou para a dianilina. A outra, mais provável, é que o fator de correção utilizado para corrigir os efeitos do engrandecimento por ressonância não está levando em conta corretamente estas contribuições. Usamos um modelo criado para moléculas de dois níveis, inadequado para este caso porque existe mais de uma banda e elas tem larguras consideráveis. Por outro lado, se o modelo falha porque em alguns solventes a banda B_3 está muito próxima do comprimento de onda do segundo harmônico, aqueles para os quais a banda B_3 está mais afastada deveriam resultar em diferenças menores. Observa-se também que as diferenças em λ_{max} são pequenas em comparação com a largura das bandas.

Tabela 4.7: Valores teóricos e experimentais para a hiperpolarizabilidade da dianilina em diversos solventes. A última coluna é a diferença percentual entre os valores teóricos e experimentais.

Solvente	λ_{max} (nm)	$F(\lambda)$	$\beta_{Teor}(0)^\dagger$	$\beta_{Exp}(1064)^\dagger$	$\beta_{Teor}(1064)^\dagger$	Diferença (%)
THF	419	0,321	3,68	148,0	11,5	92
CHCl ₃	429	0,293	3,45	79,27	11,8	85
Acetona	410	0,346	3,90	154,3	11,3	93
NMP	422	0,312	4,05	182,2	13,0	93
DMSO	424	0,307	4,03	117,1	13,1	89
EtOH	415	0,332	4,00	60,75	12,1	80
MeOH	415	0,332	4,02	63,09	12,1	80

[†] Os valores das hiperpolarizabilidades são dados em unidades de $1 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$

Decidimos verificar se existe uma maneira alternativa que permita comparar os resultados experimentais com os teóricos. Utilizamos modelos para mais de dois níveis existentes na literatura, mas os resultados não foram satisfatórios. Consideramos que deve ser um valor intermediário entre as bandas B_2 e B_3 e que deve estar relacionado de alguma forma aos valores de λ_{max} . O valor médio entre as duas bandas é insuficiente para a correção, além de não reproduzir o padrão dos dados experimentais. O mesmo ocorre se subtrairmos um valor

fixo do comprimento de onda da banda B₃. A adição de uma constante aos valores da banda B₂ aproxima os resultados calculados dos experimentais e reproduz o padrão da curva, exceto para a acetona. Esta é uma evidência de que a diferença nos valores tem origem na posição banda B₃. Pela metodologia adotada nos cálculos, não se espera que os valores teóricos tenham correlação com a posição da banda que causa o engrandecimento. Portanto a diferença entre os resultados tem origem na falha do modelo em corrigir a ressonância.

Recalculamos os valores do fator de correção adicionando 102 unidades aos valores do comprimento de onda da banda B₂. Este valor está próximo da média das larguras dessas bandas, que obtivemos por ajuste. Com este procedimento, conseguimos reproduzir razoavelmente o padrão dos resultados experimentais. Os novos valores estão na Tabela 4.8. Observa-se que a diferença entre resultados experimentais e teóricos continua grande, bem acima do erro experimental. A Figura 4.11 mostra de forma gráfica a relação entre os valores, de acordo com a Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores teóricos e experimentais para a hiperpolarizabilidade da dianilina em diversos solventes. Os valores teóricos foram corrigidos com o fator de absorção calculado a partir do máximo das bandas de absorção, acrescidos de 102 nm.

Solvente	$\lambda_{max}+102$ (nm)	$F(\lambda)$	$\beta_{Exp}(1064)^\dagger$	$\beta_{Teor}(0)^\dagger$	$\beta_{Exp}(0)^\dagger$	Diferença (%)
THF	520	0,034	148,00	3,68	108,50	26,69
CHCl ₃	516	0,045	79,27	3,45	76,24	3,83
Acetona	511	0,060	154,33	3,90	65,43	57,61
NMP	523	0,025	182,17	4,05	158,99	12,72
DMSO	525	0,020	117,08	4,03	204,01	-74,25
EtOH	516	0,045	60,75	4,00	88,25	-45,28
MeOH	516	0,045	63,09	4,02	88,74	-40,65

[†] Os valores das hiperpolarizabilidades são dados em unidades de $1 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$

Pelos dados das Tabela 4.7 e Tabela 4.8 e da Figura 4.11, vemos que os solventes que tem o máximo de absorção (banda B₃) muito próximo da ressonância não tem sinais deste

efeito, exceto talvez a acetona. Este é outro indício de que o efeito de engrandecimento está relacionado com a banda B₂.

Figura 4.11: Valores da primeira hiperpolarizabilidade da dianilina em diferentes solventes. Pontos: valores experimentais obtidos por espalhamento hiper-Rayleigh. Triângulos: valores calculados com o método Hartree-Fock e corrigidos para a ressonância (ver texto).

Verificando a conformação das moléculas assumiram depois de otimizadas, notamos que o ângulo diedro entre os anéis aromáticos varia de 122,7° para a acetona e 126,8° para o etanol para todos os solventes, exceto para o DMSO. Neste ultimo o ângulo diedro é de apenas 77°. Também observamos que o erro para este solvente é o maior para as duas moléculas. Não sabemos a origem dessa diferença, mas é possível que haja algum problema nos parâmetros que o Gaussian usa para simular este solvente.

Para comparar os valores experimentais e teóricos para ambas as moléculas que descrevemos neste Capítulo, vamos usar os valores corrigidos para a ressonância. Na Tabela 4.9 apresentamos todos os valores de hiperpolarizabilidades ($\beta(0)$), medidos e calculados. Os valores calculados de $\beta(0)$ da dianilina são cerca de três vezes menores que os da paranitroanilina. Não foi possível estabelecer uma correlação entre os valores teóricos que permita prever como a hiperpolarizabilidade de uma molécula vai ser alterada quando muda

o solvente. O mesmo acontece se compararmos os valores experimentais, com ou sem os efeitos da ressonância.

Tabela 4.9: Valores teóricos e experimentais da primeira hiperpolarizabilidade das moléculas de dianilina e paranitroanilina solvatadas por diferentes solventes.

Solvente	Paranitroanilina		Dianilina	
	$\beta_{Teór}(0)^{\dagger}$	$\beta_{Exp}(0)^{\dagger}$	$\beta_{Teór}(0)^{\dagger}$	$\beta_{Exp}(0)^{\dagger}$
Clorofórmio	9,400	8,990	3,45	3,59
Acetona	10,84	12,94	3,90	9,19
NMP	13,20	13,88	4,05	4,63
p-dioxano	8,37	8,09	4,03	2,32
DMSO	10,20	13,94	4,00	2,75
Etanol	11,01	13,31	4,02	2,86
Metanol	11,26	13,74	3,45	3,59

[†] Os valores das hiperpolarizabilidades são dados em unidades de $1 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$

Houve muito progresso no estudo dos efeitos da solvatação nos últimos anos, mas há muito a ser explorado nesta linha de pesquisa. A compreensão dos mecanismos responsáveis pela hiperpolarizabilidade é essencial para desenvolver moléculas novas e eficientes para a óptica não linear. Atualmente existe uma preocupação em explorar os mecanismos bem conhecidos que causam altas não linearidades, como as configurações *A- π -D*. Quando esta característica estiver otimizada, será necessário levar em conta outros efeitos para continuar a progredir na busca de materiais mais eficientes.

5. Porfirinas

5.1. Introdução

Porfirinas são moléculas tetracíclicas formadas por grupos pirrol interligados através de mesoátomos de carbono. Essa estrutura define o anel porfirínico (Figura 5.1), base para a grande variedade de porfirinas existentes na natureza ou sintetizadas no laboratório. A estrutura é conjugada e satisfaz a regra de Hückel para estabilidade aromática, com $2n + 4 = 18$ elétrons π no caminho mais curto de conjugação [60]. Esta forma básica pode ser alterada de várias maneiras através da adição de radicais ou acrescentando um íon metálico na cavidade central. Quanto à quantidade de grupos laterais, as porfirinas podem ser *dupla-*, *tetra-* ou *octa-*substituídas. De acordo com a posição do grupo lateral, elas podem ser *meso-*substituídas ou não. Porfirinas podem formar complexos metálicos, incorporando um íon no anel central. Dependendo do metal, é possível ter grupos ligantes axiais, que podem ser inclusive outra molécula de porfirina.

Figura 5.1: Estrutura do anel porfirínico

As porfirinas são moléculas interessantes para várias áreas de pesquisa. Do ponto de vista químico, elas são moléculas fáceis de alterar e acrescentar diferentes grupos funcionais

[61]. Na biologia elas possuem funções importantes nos processos de respiração e fotossíntese, entre vários outros. Por exemplo, porfirinas metaladas associadas com proteínas são responsáveis pelo transporte de gases diatômicos nos organismos vivos [60]. A heme – porfirina com base Fe – é parte da hemoglobina, molécula responsável pelo transporte de oxigênio. As funções de captação e liberação de oxigênio são determinadas pelo pH do meio. No ambiente pulmonar, o pH e a concentração de oxigênio são altos, o que permite a captação do oxigênio pelo íon central. No interior das células, o ambiente químico é inverso, com baixo pH e concentração de oxigênio. A ligação se desfaz e o oxigênio é liberado.

Do ponto de vista da óptica não linear, as porfirinas são moléculas conjugadas, com grande quantidade de elétrons π , além de possibilitar o acréscimo de diferentes grupos funcionais para realçar a não linearidade. A estrutura eletrônica das moléculas é descrita por um diagrama de cinco níveis, três tripletos e dois singletos, conhecido como diagrama de Jablonski. Estes níveis podem ser facilmente populados, e tornam as porfirinas alvo de muitos estudos de fotoquímica e dinâmica populacional. Pela propriedade de absorvedor saturável, a porfirina tem recebido atenção especial como potencial limitador óptico. As transições do estado singleto para o tripleto tem papel fundamental para a sua aplicação como molécula fotossensibilizadora e tem sido usada com muito sucesso no diagnóstico e tratamento de câncer.

O tratamento de tumores utilizando a porfirina como moléculas fotossensibilizadora para posterior irradiação, conhecido por fototerapia dinâmica (PDT), é um exemplo de interações entre a óptica e a medicina. Neste tratamento, a porfirina atua como elemento fotossensibilizador. A molécula excitada para o estado singleto pode decair para o tripleto. O encontro da molécula no estado tripleto com outros oxigênios tripletos presentes em biomoléculas ocasiona a transferência da excitação, criando um oxigênio singleto no meio celular. A formação do oxigênio singleto pode ser descrita da seguinte maneira [60]:

O oxigênio singlete, por ser altamente reativo, reage destrutivamente com as estruturas biológicas, eventualmente levando à morte celular na região exposta à luz. Por ser bastante seletivo, o tratamento por PDT resguarda as células saudáveis. Existem três maneiras de selecionar as células a serem destruídas. A primeira é a possibilidade irradiar somente o tecido doente. A segunda é a possibilidade de aplicar o fotossensibilizador somente na região que contém as células alvo. A terceira é utilizar um fotossensibilizador que seja alojado preferencialmente em células cancerosas. Um dos limites da técnica PDT é a profundidade de penetração da radiação aplicada nos tecidos vivos. As bandas que precisam ser excitadas estão no visível e a profundidade de penetração está praticamente limitada às camadas superficiais.

5.2. Porfirinas TPPS₄ e TDMImP

Estudamos a primeira hiperpolarizabilidade das duas porfirinas meso- e tetra-substituídas TPPS₄ (5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatofenil)-21,23H-porfirina) e TDMImP (5,10,15,20-tetrakis (1,3-dimetilimidazol-2-il)-21H,23H tetraiodeto). As fórmulas estruturais das duas porfirinas são mostradas na Figura 5.2. A TDMImP foi medida na forma de base livre (H₂TDMImP) e complexada com Zn²⁺ (ZnTDMImP). Para a TPPS₄ estudamos a base livre (H₂TPPS₄) e os complexos com Fe³⁺ (FeTPPS₄), Mn³⁺ (MnTPPS₄) e Zn²⁺ (ZnTPPS₄). Para a TPPS₄ estendemos o estudo da hiperpolarizabilidade para avaliar os efeitos do pH e da presença de micelas formadas por um agente surfactante catiônico (brometo cetiltrimetil amônio ou CTAB).

A TDMImP foi fornecida por colaboradores da Universidade Federal de Uberlândia, que também realizaram estudos de fluorescência e realizaram cálculos de química molecular.

A porfirina TPPS₄ foi adquirida da empresa Porphyrin Products Inc. e o surfactante CTAB foi obtido da Sigma Co. e utilizado como adquirido, sem novas purificações.

Figura 5.2: Estrutura das porfirinas TPPS₄ (a) e TDMImP (b), ambas na forma de base livre.

Porfirinas base livre tipicamente têm uma intensa banda de absorção (banda B) em torno de 400 nm e quatro bandas de menor intensidade (bandas Q) na região do visível. A presença de um metal no centro da molécula muda a simetria e somente duas bandas Q aparecem no espectro. A adição de grupos radicais também pode alterar a quantidade e a disposição das bandas [60]. As porfirinas que estudamos se enquadram nesta regra, como pode ser visto nos espectros de absorção, apresentados na seção experimental. A porfirina TPPS₄ é hidrossolúvel e a absorção também é sensível ao pH da solução. Essa condição de hidrosolubilidade, essencial para sistemas fisiológicos, é proporcionada pelo caráter hidrofílico do radical sulfonatofenil. A TPPS₄ também reage à presença de micelas na solução aquosa, aderindo à superfície micelar. Esta condição simula a situação na qual a porfirina é mais frequentemente encontrada em sistemas biológicos, ligada à superfície de membranas. O efeito da presença de micelas altera dramaticamente o espectro de absorção, e espera-se que a primeira hiperpolarizabilidade da molécula também sofra alterações.

Medidas de absorvência são imprescindíveis em todos os nossos procedimentos experimentais para determinar a primeira hiperpolarizabilidade. As absorvências servem para calcular as concentrações e também para corrigir os resultados quando há absorção no comprimento de onda do fundamental ou do segundo harmônico. Eventualmente as absorvências também podem ser utilizadas para corrigir os efeitos de ressonâncias. As medidas de espalhamento hiper-Rayleigh foram conduzidas da maneira descrita nos Capítulos 3 e 4. A TDMImP não exige nenhum cuidado quanto ao pH, e as soluções a serem medidas foram preparadas por diluição de uma solução estoque. A TPPS₄ requer cuidados extras para manter o pH, visto que a diluição altera este parâmetro. Por isso, todas as diluições foram preparadas e o pH foi titulado para cada solução antes da medida.

5.3. Porfirinas TDMImP

Para a porfirina TDMImP adotamos o mesmo procedimento experimental utilizado na medida dos derivados de anilina, descrito no Capítulo 4. Para cada molécula preparamos uma solução inicial de aproximadamente $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ em DMSO, que foram posteriormente diluídas e filtradas para a medida. A Figura 5.3 mostra os espectros de absorção das duas porfirinas. Utilizamos a paranitroanilina em metanol para calibrar o experimento, adotando o valor $\beta = 25,9 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ [48]. Corrigimos os valores do sinal medido para a absorção da maneira descrita no capítulo 3. A Figura 5.4 mostra o gráfico em função da concentração para essas duas porfirinas. Os valores de hiperpolarizabilidade calculados a partir do ajuste e da comparação com o padrão são mostrados na Tabela 5.1.

Figura 5.3: Espectro de absorção das porfirinas TDMIImP base livre (linha sólida) e ZnTDMIImP (linha tracejada), ambas em DMSO. A densidade molecular está em torno de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e o caminho óptico é de 1 cm.

Figura 5.4: Gráfico da razão entre a intensidade do espalhamento e o quadrado do sinal da referência em função da concentração para as porfirinas $\text{H}_2\text{TDMIImP}$ (triângulos) e ZnTDMIImP (pontos). O ajuste linear é mostrado pelas linhas retas.

Tabela 5.1: Primeira hiperpolarizabilidade das porfirinas TDMIImP (base livre) e ZnTDMIImP medidas em DMSO e utilizando *pNA* em metanol como referência.

Molécula	β ($\times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$)
$\text{H}_2\text{TDMIImP}$	438,3
ZnTDMIImP	868,6

O valor de β para a porfirina complexada com Zn^{2+} é o dobro do da base livre. Devido à ressonância, não podemos concluir que a formação do complexo com Zn^{2+} causa aumento na hiperpolarizabilidade. Os espectros de absorção da Figura 5.3, mostram que ambas tem um engrandecimento por ressonância, causado pela banda em 370 nm. O fator de engrandecimento devido a esta banda, calculado com a equação (4.4), resulta em 2,2. Mas a ZnTDMImP possui uma banda em 510 nm, que resulta num fator ressonante de 16. Não pretendemos aplicar o modelo de dois níveis para as porfirinas, a argumentação tem como propósito enfatizar que o realce no valor de β pode ser apenas aparente. Se a medida fosse realizada com o segundo harmônico em 600 nm, existiria uma banda mais próxima para a TDMImP base livre, o que pode até causar a inversão dos valores da Tabela 5.1.

5.4. Porfirinas TPPS₄

Para a porfirina TPPS₄, realizamos estudos dos efeitos de protonação, da formação de complexos metálicos com Ferro (Fe^{3+}), Manganês (Mn^{3+}) e Zinco (Zn^{2+}) e da presença de micelas de CTAB sobre a primeira hiperpolarizabilidade. Algumas delas podem formar agregados e outras são sensíveis ao pH. A base livre foi medida em ambiente neutro, pH 7,0 e também em pH 4,0. O ambiente ácido promove a protonação da TPPS₄ e sob elevadas concentrações pode provocar a formação de agregados [62]. As amostras metaladas com Fe foram estudadas nos pHs 4,0 e 9,0. Existem dados na literatura que mostram que essa porfirina forma dímeros $\mu\text{-oxo H}_2\text{O-Fe}^{3+}\text{TPPS}_4\text{-O-Fe}^{3+}\text{TPPS}_4\text{-OH}_2$ em pHs acima de 5,0 [63]. As porfirinas com Zn e Mn não são sensíveis ao pH e por isso foram estudadas em pH 6,8.

As concentrações foram monitoradas espectrofotometricamente e o valor de pH foi ajustado através da adição de HCl ou de NaOH em soluções estoque previamente preparadas. Para evitar a formação de agregados utilizamos concentrações baixas, da ordem de 10^{16} cm^{-3} .

Repetimos este procedimento para medir as mesmas porfirinas na presença de micelas, formadas pelo surfactante catiônico CTAB.

As Figura 5.5, Figura 5.6 e Figura 5.7 mostram os espectros de absorção das porfirinas TPPS₄ na presença e na ausência de micelas, medidos com uma cubeta de 1 cm de caminho óptico. As concentrações são da ordem de 10^{16} cm^{-3} . A quantidade de CTAB adicionado foi calculada para resultar na formação de micelas ($\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Realizamos medidas preliminares de espalhamento hiper-Rayleigh para determinar a contribuição do CTAB para a primeira hiperpolarizabilidade. Verificamos que mesmo em concentrações elevadas esta molécula não apresenta sinal distinguível do da água. Se houver alguma contribuição dessa molécula, além de pequena, será a mesma para todas as porfirinas com CTAB.

Figura 5.5: Espectro de absorção da porfirina TPPS₄ base livre. A cor preta corresponde ao pH neutro e a cinza àquela com pH 4,0. As curvas sólidas são os espectros na ausência de micelas, e as tracejadas na presença micelas.

Como mostra a Figura 5.5 a porfirina desprotonada (pH 7,0) em soluções aquosas apresenta quatro bandas Q localizadas em 515, em 550, em 578 e em 633 nm, como mostrado pela linha preta contínua. A banda mais intensa, conhecida como banda de Soret, tem seu máximo próximo a 413 nm, mas não é mostrada na figura. A protonação da forma base livre

altera o espectro de absorção na região visível, deslocando a banda de Soret para 434 nm, e faz surgir duas bandas localizadas em 644 e 593 nm. Quando a porfirina protonada é colocada na presença de micelas de CTAB, o espectro de absorção é muito similar ao espectro em pH 7,0, característico da forma desprotonada. As micelas têm o efeito de desprotonar a molécula. Em outros termos, o ponto de equilíbrio em que a protonação ocorre é deslocado de 5,0 para 2,5 [64]. A forma desprotonada sofre poucas alterações do espectro de absorção na presença de micelas.

Figura 5.6: Absorbância da TPPS₄ complexada com Fe. As curvas sólidas correspondem às amostras na ausência de micelas, em pH 4,0 (preto) e pH 9,0 (cinza). As curvas tracejadas equivalem aos dois pHs na presença de micelas.

A Figura 5.6 mostra que os espectros de absorção da FeTPPS₄ em pH 9,0 sem micelas e a pH 4,0 e pH 9,0 na presença de micelas são bastante parecidos, mas a da pH 4,0 sem micelas é diferente dos demais. Também neste caso a presença de micelas desloca o ponto de equilíbrio da formação de dímeros para pHs mais baixos.

As porfirinas base livre e aquela com Zn têm sinal de hiper-Rayleigh elevado, mesmo em baixas concentrações e potências. Já aquelas com Fe e Mn tem sinal muito fraco, não muito maior do que o solvente (H₂O). Todas as porfirinas medidas tiveram sinal quadrático com a intensidade e nenhuma apresentou sintomas de processos luminescentes.

Figura 5.7: Absorbância das porfirinas TPPS₄ com base Mn (preto) e Zn (cinza). Na presença de micelas os espectros mudam para aqueles mostrados pelas linhas tracejadas.

A Figura 5.8 mostra o gráfico da razão entre o sinal e o quadrado da referência (coeficiente quadrático) em função da concentração para as porfirinas TPPS₄ base livre em pH 7,0 e 4,0.

Figura 5.8: Resultado da medida de espalhamento hiper-Rayleigh das porfirinas TPPS₄ pH 7,0 (triângulos) e pH 4,0 (pontos), base livre e na ausência de micelas. As linhas são ajustes lineares.

A Figura 5.9 mostra o gráfico equivalente para as TPPS₄ base livre em pH 7,0 e 4,0, mas desta vez na presença de micelas, na presença e na ausência de CTAB, respectivamente. A inclinação das retas ajustadas é proporcional à primeira hiperpolarizabilidade, e permite ver que o valor de β aparente da TPPS₄ pH 7,0 é maior que o da pH 4,0. A relação exata depende

das condições experimentais e precisa ser determinada utilizando uma calibração (*p*NA, neste caso). A figura Figura 5.9 mostra o gráfico equivalente para as TPPS₄ base livre com pHs 7,0 e 4,0, mas desta vez na presença de micelas. As inclinações são idênticas, por isso são mostradas em gráficos separados para melhorar a visualização.

Os gráficos da Figura 5.8 e da Figura 5.9 foram obtidos em calibrações diferentes, por isso não é válido comparar os gráficos das duas figuras entre si para estimar a primeira hiperpolarizabilidade.

Figura 5.9: Resultado da medida de espalhamento hiper-Rayleigh das porfirinas TPPS₄ pH 7,0 (a) e pH 4,0 (b), base livre e na presença de micelas.

As demais medidas resultaram em gráficos similares, exceto a ZnTPPS₄ com micelas. Para esta amostra houve algum problema que resultou num gráfico que não guarda dependência linear com a densidade molecular. Os valores da primeira hiperpolarizabilidade resultantes das medidas da TPPS₄ em várias condições estão resumidos na Tabela 5.2. Poderíamos repetir a mesma argumentação que fizemos para as porfirinas TDMImP, sobre os efeitos da ressonância e a dificuldade de comparar os valores entre si. No entanto, é possível contornar este inconveniente em algumas circunstâncias, como veremos a seguir.

Tabela 5.2: Primeira hiperpolarizabilidade das porfirinas TPPS₄ medidas com espalhamento hiper-Rayleigh.

Molécula	pH	β (x 10 ⁻³⁰ cm ⁵ /esu)	
		Sem CTAB	Com CTAB
TPPS ₄ (base livre)	7,0	549,9	276,7
TPPS ₄ (base livre)	4,0	475,5	276,3
TPPS ₄ (Fe)	9,0	178,6	53,14
TPPS ₄ (Fe)	4,0	63,60	35,87
TPPS ₄ (Mn)	6,8	134,3	102,6
TPPS ₄ (Zn)	6,8	516,4	-

Analisando os espectros de absorção das TPPS₄ base livre (Figura 5.5), observamos que as duas com pH 7,0 e aquela em pH 4,0 na presença de micelas têm as bandas que contribuem para o efeito ressonante na mesma posição. Para estas três é possível fazer a comparação direta entre os valores das hiperpolarizabilidades. Comparando os valores das duas em pH 7,0, observamos que a presença das micelas tem o efeito de reduzir o valor de β por um fator de 2. Essa redução é de se esperar devido à mudança no ambiente da molécula que as micela provocam. Sem a presença de micelas, a molécula se encontra solvatada somente em água, que tem constante dielétrica 81. Quando existem micelas na solução, as moléculas de porfirina provavelmente estão ligadas à superfície dessas. A micela de CTAB tem constante dielétrica abaixo de 20, o que por si só já muda dramaticamente o campo local experimentado pela molécula de porfirina.

Também podemos observar na Tabela 5.2 que não há diferença para as duas porfirinas base livre na presença de micelas quando muda o pH do meio. Podemos entender isso se levarmos em conta que é fato estabelecido na literatura que as micelas tem o efeito de desprotonar a TPPS₄ base livre [65]. Os prótons são repelidos do centro do anel pela repulsão eletrostática das micelas catiônicas, e a molécula volta para uma configuração eletrônica muito similar àquela do ambiente com pH 7,0.

Os espectros da Figura 5.6 sugerem que é possível fazer a uma análise semelhante para as FeTPPS_4 em pH 9,0 e a pH 4,0 na presença de micelas. Este caso porém é diferente do anterior porque existe uma pequena diferença na localização das bandas em energias maiores que 532 nm e os valores de β são menores e próximos. A porfirina complexada com ferro forma μ -*oxo* dímeros em pH alcalino. O dímero é formado por duas moléculas de porfirina nas quais um átomo de oxigênio forma uma ponte entre os dois átomos de Ferro. Portanto, espera-se que sob a forma dimérica a FeTPPS_4 tenha uma resposta óptica diferente das moléculas individuais. Considerando que a pequena diferença na localização das bandas não causa alteração significativa nos engrandecimentos dessas três soluções, podemos observar que, para a FeTPPS_4 pH 9,0, também houve uma redução na hiperpolarizabilidade na presença de micelas. Também observamos que a redução em β da FeTPPS_4 pH 9,0 foi mais acentuada do que para a base livre pH 7,0, quando as duas amostras passaram da situação sem micelas para aquela com micelas. Diferentemente do que para a base livre, o decréscimo na hiperpolarizabilidade da FeTPPS_4 não está relacionado com a protonação. Os espectros de absorção mostram que a presença de micelas não altera a forma dimérica, mas pelo contrário, induz a formação de μ -*oxo* dímeros mesmo no ambiente ácido. Por comparação dos valores das duas FeTPPS_4 em diferentes pHs e na presença de micelas, observa-se que houve um decréscimo adicional na hiperpolarizabilidade quando o pH mudou de 9,0 para 4,0. A diferença é muito grande para ser atribuída somente à diferença de engrandecimento ressonante devido ao deslocamento da banda.

Para a MnTPPS_4 houve uma redução no valor da hiperpolarizabilidade aparente na presença de micelas, apesar do efeito da ressonância ter aumentado. Os espectros da Figura 5.7 mostram que houve deslocamento batocrômico na presença de micelas, aproximando as bandas de energias mais altas do comprimento de onda do segundo harmônico. Dessa forma, a diminuição real na hiperpolarizabilidade com a adição de micelas é maior do que sugere a

tabela Tabela 5.2. O espectro da ZnTPPS_4 com micelas mostra que o deslocamento das bandas em energias maiores do que 532 nm é menos acentuado e os valores experimentais de β poderiam ser comparados diretamente.

6. Aminofenóis

Aminofenóis são os três isômeros obtidos a partir da adição de um grupo NH_2 à molécula de fenol (Figura 6.1). Estes produtos são utilizados na indústria farmacêutica e também como elemento revelador em certas técnicas fotográficas. Por serem moléculas de estrutura simples, e por diferirem somente na disposição dos grupos radicais, elas podem permitir uma compreensão mais ampla dos mecanismos que contribuem para os efeitos não lineares. As propriedades espectroscópicas dos três isômeros são distintas; uma das razões para isso é a diferença no caráter doador/aceitador, que varia conforme a posição relativa dos grupos substituintes. De acordo com os parâmetros de Hammett, o grupo OH funciona como aceitador na posição *-meta* e doador na posição *-para* ($\sigma = 0,121$ e $-0,37$, respectivamente) [66]. Já o grupo amina funciona como doador tanto nas duas posições consideradas ($\sigma = -0,16$ em *-meta* e $-0,66$ em *-para*). Infelizmente, não existem valores tabulados para a configuração *-orto*. Qualquer uma das três disposições dos grupos funcionais permite a partilha de elétrons com o sistema π do anel central. Mas a diferença nos parâmetros de Hammett confere um caráter push-pull (D- π -A) mais acentuado para o *m*-aminofenol em comparação ao *p*-aminofenol.

Figura 6.1: Estrutura das três isômeros do aminofenol utilizadas neste trabalho

6.1. Resultados e conclusões

O espectro de absorção no UV próximo mostra pelo menos três bandas, com intensidades e posições variáveis. A Figura 6.2 mostra a absorbância quando etanol é usado como solvente. Essa medida foi obtida na condição de baixa concentração e curto caminho óptico. O *o*- e o *p*-aminofenol absorvem no visível, o que confere a cor amarela para o primeiro e marrom para o segundo, quando em solução. O *m*-aminofenol é transparente. Essas características podem ser observadas na Figura 6.3. Estes espectros foram obtidos com caminho óptico de 1 cm e concentrações em torno de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. É interessante observar que estas bandas, que interferem significativamente no valor da primeira hiperpolarizabilidade, poderiam passar despercebidas se não fosse pela alta concentração e longo caminho óptico.

Figura 6.2: Espectro de absorção no UV dos aminofenóis em etanol. A linha sólida corresponde ao *o*-aminofenol, a linha pontilhada ao *p*-aminofenol e a tracejada ao *m*-aminofenol.

É difícil de ajustar com múltiplas gaussianas a estrutura de bandas do visível, devido em parte à baixa absorbância. Os valores dos ajustes não são mais precisos do que se obtém por inspeção visual. Medimos o espalhamento hiper-Rayleigh nas condições experimentais descritas no Capítulo 3, com a técnica com trem de pulsos. Variamos a densidade molecular

entre 5×10^{19} e $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Nesta ordem de concentrações, a amostra de *m*-aminofenol não mostrou nenhum sinal de espalhamento hiper-Rayleigh, mesmo com intensidades de bombeio no limiar da ruptura dielétrica. Medir em concentrações maiores também não é recomendável, porque acima dessa faixa a interação molecular pode ter um efeito significativo sobre a hiperpolarizabilidade. A única solução neste caso seria medir em outro comprimento de onda. As outras duas tem sinal de espalhamento da mesma ordem de grandeza da paranitroanilina.

Figura 6.3: Espectro de absorção dos aminofenóis em solução com etanol e caminho óptico de 1 cm. A linha sólida: *o*-aminofenol, a linha pontilhada: *m*-aminofenol e tracejada: *p*-aminofenol.

O experimento de hiper-Rayleigh foi calibrado utilizando a *p*NA em etanol como referência, com $\beta = 25,2 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ [48]. O gráfico da razão entre a intensidade do sinal e o quadrado da referência em função da densidade resultou linear, como pode ser visto na Figura 6.4 para o *p*-aminofenol e para a paranitroanilina. O *o*-aminofenol resultou num gráfico parecido, mas foi omitido da figura por ter sido medido sob outra calibração, e portanto estaria fora de escala.

Figura 6.4: Gráfico dos coeficientes quadráticos em função da densidade molecular para o *p*-aminofenol (pontos) e para a *pNA* (triângulos), ambos em metanol. As retas são os ajustes lineares nos pontos experimentais.

Nossos colaboradores da Universidade Federal de Uberlândia, fornecedores das moléculas, também realizaram cálculos de química quântica e medidas de absorção no UV. Os detalhes da metodologia adotada nos cálculos são descritos na referência [67]. Os valores medidos e calculados são mostrados na Tabela 6.1, na qual os valores teóricos não foram corrigidos para os efeitos da ressonância.

Tabela 6.1: Valores experimentais e teóricos das primeiras hiperpolarizabilidades dos aminofenóis.

Composto	$\beta_{\text{Exp}}(1064)$ ($\times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$)	$\beta_{\text{Teor}}(0)$ ($\times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$)
<i>o</i> -aminofenol	39,2	5,52
<i>m</i> -aminofenol	-----	3,72
<i>p</i> -aminofenol	28,2	2,88

Os valores calculados são maiores que a primeira hiperpolarizabilidades da maioria dos solventes por um fator 10. Levando em conta que a molécula de aminofenol tem o mesmo tamanho que a de certos solventes, observamos que a configuração de doador/aceitador e/ou conjugação são relevantes para aumentar a hiperpolarizabilidade dessas moléculas. Mesmo assim, o valor de β dos aminofenóis não chega à metade do valor calculado para a *pNA* em

metanol (Tabela 4.6). O diferencial é o caráter doador do grupo NO_2 na *p*NA e o caráter aceitador do grupo OH no *p*-aminofenol. Esta característica reduz o valor da hiperpolarizabilidade do *p*-aminofenol à cerca de 1/3 da *p*NA. Na configuração *–meta*, em que o grupo OH funciona como aceitador, a hiperpolarizabilidade teórica aumentou em cerca de 30%. Este aumento indica a relevância da configuração D- π -A para a primeira hiperpolarizabilidade dessas moléculas. Os valores experimentais estão na mesma ordem dos da *p*NA, tida como uma molécula de hiperpolarizabilidade elevada em comparação ao tamanho. Os valores calculados para o *m*-aminofenol, cujo β não foi mensurável, ou indistinguível do solvente, está condizente com hiperpolarizabilidade esperada para esta molécula. A proximidade dos valores medidos para a *p*NA e para o *o*- e o *p*-aminofenol é devida ao engrandecimento por ressonância destas últimas. O engrandecimento é causado pelas bandas do visível (Figura 6.3). O *m*-aminofenol não possui estas bandas e conseqüentemente não exhibe de hiper-Rayleigh. Devido à incerteza na posição dessas bandas, não é possível eliminar o engrandecimento por ressonância. Utilizamos os valores da Tabela 6.1 em conjunto com as equações (4.4) e (4.5) para verificar qual seria a localização das bandas que causaria a diferença entre β_{Exp} e o β_{Teor} . Encontramos $\lambda_{max} = 483$ nm para o *o*-aminofenol e 496 nm para o *p*-aminofenol. Estes comprimentos de onda estão dentro da região de absorbância, o que evidencia que a contribuição ressonante é proveniente dessas bandas do visível. Devido à falha em localizar corretamente os máximos de absorção, e à deficiência inerente ao modelo de dois níveis, a possibilidade de comparar os efeitos da posição dos grupos radicais está restrita aos valores teóricos. Levando em conta que a configuração *–meta* forma uma configuração (D- π -A) característica, os resultados sugerem que configuração doador/aceitador é mais eficiente para aumentar β do que o comprimento da conjugação. Na mesma linha, também podemos concluir que a configuração *–orto* acentua o caráter de doador e/ou aceitador dos grupos radicais, e conseqüentemente a

hiperpolarizabilidade. É bem interessante observar que um estudo das primeiras hiperpolarizabilidades da *p*-nitroanilina, *m*-nitroanilina e da *o*-nitroanilina mostra um comportamento contrário, ou seja $p > m > o$, e a alteração nos espectros de absorção acompanha a mesma tendência [18]. O comportamento contrário aparentemente está no grupo NO_2 , que é doador nas duas configurações, *meta* e *para*, diferentemente do grupo OH.

7. Compostos salen

O ligante salen é uma base de Schiff que pode formar complexos com a maioria dos metais de transição [68]. É um ligante planar tetradentado e neste aspecto ele tem uma certa similaridade com o ligante porfirinato. Os complexos formados por este ligante são bastante utilizados na química. Uma das aplicações é o de elemento catalisador em reações químicas, que proporciona seletividade para as reações. Também existem estudos em medicina, onde já foi observado que o complexo com óxido de vanádio pode mimetizar a insulina [69].

Nesta parte do trabalho estudamos dois grupos de moléculas que têm em comum o ligante salen e três complexos desse ligante: Cu^{2+} (S-Cu), Ni^{2+} (S-Ni) e VO^{2+} (S-VO). A diferença de um grupo para outro são os radicais anexados ao ligante. O primeiro contém dois radicais etano (R_1) e o segundo tem como grupos radicais um composto azoaromático (DR1, ou *Disperse Red 1*) (R_2). A estrutura do ligante salen é mostrada na Figura 7.1.

Figura 7.1: O ligante salen, os substituintes M e os dois grupos radicais, R_1 e R_2 utilizados neste trabalho.

As moléculas que estudamos contém somente os radicais R_1 ou R_2 , e não os dois tipos ao mesmo tempo. As amostras com o radical R_1 foram sintetizados pelo professor Edward R. Dockal, do Departamento de Química da UFSCAR. Aquelas com o radical R_2 foram sintetizadas pelo professor X. R. Bu, da NASA Langley Research Center.

7.1. Resultados e conclusões

Os compostos com o grupo R_1 apresentam espectros de absorção característicos desta família de compostos coordenados. A Figura 7.2 mostra que todos os complexos que contém o radical R_1 tem várias bandas no visível quando dissolvidas em DMSO.

Figura 7.2: Espectros de absorção do ligante salen (curva sólida) com grupos radicais R_1 em DMSO. Os demais espectros correspondem ao complexo formado com cobre (tracejado), níquel (pontilhado) e VO (traços e pontos). O quadro menor é uma ampliação da absorção entre 500 e 700 nm.

Sem complexante, o ligante não exibe absorção em comprimentos de onda maiores que 500 nm. A primeira banda, localizada em 330 nm, é atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, e a segunda, centrada em 419 nm, corresponde a transições $n \rightarrow \pi^*$. Ambas as transições ocorrem no grupo cromóforo $C=N$. As absorbâncias dos complexos salen – metal são caracterizadas por uma fraca absorção na região entre 490 e 700 nm, atribuídas à transições internas $d \rightarrow d$ do

metal. Os complexos também se distinguem do ligante pela ausência de transições $n \rightarrow \pi^*$. Bandas mais intensas aparecem em regiões de energias mais altas; para o S-Cu, existe uma banda intensa em 374 nm, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação ligante – metal. A banda $\pi \rightarrow \pi^*$ do cromóforo está deslocada na direção do azul e não aparece no espectro. O mesmo pode ser dito sobre o complexo com VO, que tem a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante em 379 nm [70]. O complexo com níquel tem ao menos 4 bandas parcialmente sobrepostas entre 300 e 500 nm [71]. O ajuste com gaussianas mostra que existem bandas em 333, 350, 413 e 451 nm.

O ligante e os complexos com radical R_2 tem espectros de absorção com estruturas bem simplificadas. A larga banda de absorção do radical DR1 oculta as transições $d \rightarrow d$ do metal, e não foi possível observar qualquer sinal da presença delas. Não existem diferenças notáveis entre os espectros do ligante e o dos complexos; todos eles são bastante parecidos com o do radical DR1, como mostra a Figura 7.3.

Figura 7.3: Espectros de absorção dos compostos salen com grupos R_2 . A curva de absorção menos intensa corresponde à molécula de DR1. Todas as moléculas estão dissolvidas em NMP, com concentrações em torno de $1,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

A pequena variação na altura das bandas é provavelmente causada pela incerteza na concentração. A Figura 7.3 também mostra o espectro do DR1, a título de comparação. Todas as absorções foram medidas aproximadamente na mesma concentração, com 1 cm de caminho

óptico e usando NMP como solvente. Do ponto de vista de absorbância, podemos concluir que os quatro compostos com o radical R_2 se comportam como duas moléculas separadas de DR1, com um pequeno deslocamento na direção do azul.

As medidas de espalhamento hiper-Rayleigh foram feitas da maneira usual, com trem de pulsos, utilizando DMSO como solvente para os compostos com o radical R_1 e NMP para os com o radical R_2 . Como era de se esperar, o grupo com o radical R_2 tem sinal de espalhamento elevado, mas amortecido pela intensa absorção em 532 nm. O gráfico da Figura 7.4 mostra o comportamento dos coeficientes quadráticos com a densidade molecular para a amostra de salen com radical R_2 .

Figura 7.4: Gráfico da razão entre os sinais medidos em função da concentração para a amostra de salen com radical R_2 .

As amostras com radical R_1 tem sinal bem menor, inclusive do que a própria $p\text{NA}$, devido à absorção. A medida desses compostos se situa entre três limites críticos para o espalhamento hiper-Rayleigh:

- a máxima intensidade que se pode usar sem causar danos ou ruídos indesejáveis;
- a máxima concentração para a qual o sinal não é totalmente absorvido;

- o limiar mínimo em que se pode distinguir o sinal do ruído ou do próprio sinal do solvente.

Devido a estes limites, não foi possível medir numa ampla faixa de concentrações, e o erro associado a estas medidas é significativamente maior do que para as demais medidas relatadas nesta tese.

Com esta ressalva, apresentamos os resultados das medidas do ligante salen e de três complexos metálicos na Tabela 7.1, para os radicais R_1 e R_2 .

Tabela 7.1: Valores experimentais para a primeira hiperpolarizabilidade dos compostos derivados do ligante salen, com os grupos laterais etano (R_1) e DR1 (R_2).

Composto	β ($\times 10^{-30}$ cm ⁵ /esu)	
	R_1	R_2
S-Dye	19,90	5612
S-Cu	133,5	6617
S-Ni	79,11	5855
S-VO	79,14	6461

Existe uma grande variação de valores entre os valores de β para os compostos com o radical R_1 , causada pelas diferentes proximidades das ressonâncias. Para os compostos com R_2 , apesar da semelhança entre os espectros de absorção, também existe uma diferença nos valores. Para aquelas com o radical R_2 , existe uma diferença de 18% entre os valores extremos de β . Este valor é maior do que estimamos para o erro experimental, que no caso de amostras que absorvem, deve ser próximo de 10 %.

Para comparar efetivamente os valores medidos, devemos descontar o efeito da ressonância. Neste caso podemos utilizar o modelo de dois níveis com relativa segurança, visto que as bandas tem posições bem definidas. Os valores de λ_{max} foram obtidos dos espectros de absorção, utilizando a banda mais próxima e acima dos 532 nm. Calculamos os valores de $\beta(0)$ utilizando a equação (4.4) e (4.5), o que resultou nos dados da Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Valores da primeira hiperpolarizabilidade para compostos salen, corrigidos para o efeito da ressonância.

Composto	R ₁		R ₂	
	$\lambda_{\max}$	$\beta(0) (x 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu})$	$\lambda_{\max}$	$\beta(0) (x 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu})$
S-Dye	419	6,386	499	526,3
S-Cu	374	59,17	498	639,4
S-Ni	451	18,26	496	599,2
S-VO	379	34,03	496	661,3

A Tabela 7.2 mostra que existe um aumento da hiperpolarizabilidade nos compostos complexados em relação ao ligante descomplexado para ambos os radicais. Também é possível ver que os complexos com Ni tendem a ter um aumento menor em relação àqueles com Cu e VO. A Figura 7.5 permite ver a correlação que existe entre o $\beta(0)$ para os dois tipos de radicais. O radical R₂ causa um aumento dramático na primeira hiperpolarizabilidade dos quatro compostos em relação ao R₁. Apesar disso, o efeito dos diferentes complexos sobre β continua visível na Figura 7.5.

Figura 7.5: Forma gráfica dos dados da Tabela 7.2. Os círculos cheios correspondem aos complexos com o radical R₂ e os círculos abertos ao R₁.

Para comparação, realizamos medidas da molécula de DR1 em NMP e encontramos os valores de $\beta_{DR1}(1064) = 776.1$ e o valor corrigido $\beta_{DR1}(0) = 44.00 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$. Não

encontramos valores na literatura para o DR1 em NMP, mas o valor encontrado está condizente com o medido em outros solventes. A partir desse valor, observamos que a configuração DR1 – ligante – DR1 tem um potencial muito grande para aumentar a primeira hiperpolarizabilidade. A comparação entre os valores de $\beta(0)$ do S-Dye(R₂) com o do DR1 mostra que existe um aumento de quase 12 vezes.

Na referência [72] são mostrados os resultados para a medida da seção de choque de dois fótons para o grupo S-Dye(R₂). Nesta referência não foi observada nenhuma diferença na seção de choque de dois fótons entre o ligante e os complexos; todos resultaram iguais ao dobro da do DR1. Assim como no espectro de absorção linear, a absorção de dois fótons sugere que a molécula se comporta como duas unidades isoladas de DR1 [72]. Este comportamento obviamente é bem diferente quando se trata da primeira hiperpolarizabilidade. A resposta não linear é um produto da molécula inteira, e não é aditivo em relação às hiperpolarizabilidades individuais dos grupos.

Outro ponto importante a observar é que a complexação do ligante causa um grande aumento em β para os compostos com o radical R₁. A adição de um íon causou um aumento ~3 vezes para o complexo com Ni. Já naquelas com o radical R₂, a adição do Ni causou um aumento de apenas 1,3 vezes. A adição do metal introduz elétrons livres na estrutura e beneficia a mobilidade eletrônica. O efeito é considerável numa molécula pequena. Para uma molécula que já tem um grande número de elétrons que podem participar dos processos não lineares, como os compostos com R₂, a adição de alguns elétrons não é tão significativa.

8. Conclusões e perspectivas

Nesta tese apresentamos uma nova técnica de medida de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos. Essa técnica de medida tem várias vantagens sobre as técnicas convencionais que utilizam laser de nanossegundos ou femtossegundos. As medidas são mais rápidas e permitem um melhor controle sobre as condições experimentais. Os pulsos de picossegundos permitem observar a largura temporal do sinal e evitar muitas contribuições luminescentes. Por ter menor intensidade de pico e menor largura espectral que o laser de femtossegundos, existem menos chances de causar excitações multifotônicas. Os resultados mostram excelente reprodutibilidade e o erro experimental de cerca de 20% para os métodos convencionais é reduzido para menos da metade desse valor.

Utilizamos esta técnica em conjunto com outros métodos para estudar a primeira hiperpolarizabilidade da paranitroanilina e dianilina em função da solvatação. Foi empregado o método RHF em conjunto com o modelo IEF-PCM para simular o efeito do solvente e reproduzir os resultados experimentais. Achamos boa concordância entre resultados teóricos e experimentais para a molécula de paranitroanilina. Para a dianilina, que não é uma molécula conjugada, mas que tem $\beta(1064\text{ nm})$ maior que a *p*NA, mostramos que a elevada não linearidade é causada pelo engrandecimento por ressonância. Discutimos o efeito da ressonância nos casos em que há mais de uma banda envolvida e observamos a limitação do modelo de dois níveis nestes.

Também apresentamos o resultado do estudo da primeira hiperpolarizabilidade das porfirinas TDMImP e TPPS₄ para as quais estudamos o efeito da formação de complexos metálicos sobre o valor de β . Para a TPPS₄ estendemos este estudo para verificar os efeitos da protonação e da formação de μ -*oxo* dímeros. Observamos que na presença de micelas a hiperpolarizabilidade da TPPS₄ base livre é reduzida para a metade. Na presença de micelas a

porfirina em ambiente ácido é desprotonada e tem a mesma hiperpolarizabilidade daquela em ambiente neutro e com micelas. Para a porfirina TPPS₄ complexada com Fe³⁺ e em pH 9,0, observamos que a presença de micelas também reduz a primeira hiperpolarizabilidade. A absorbância mostra que na presença de micelas a FeTPPS₄ está na forma dimérica mesmo em ambiente com pH 4,0. A primeira hiperpolarizabilidade contudo é menor do que a daquela com pH 9,0 na presença de micelas.

Um estudo das moléculas de aminofenol permitiu obter informações sobre a importância da posição dos grupos laterais para as não linearidades de segunda ordem. Observamos que no caso dos aminofenóis, o poder de doador e aceitador dos grupos substituintes pode aumentar a primeira hiperpolarizabilidade mesmo quando o comprimento de conjugação é diminuído.

Também estudamos duas moléculas contendo o ligante salen e formando complexos metálicos. Nossos resultados permitem concluir que o complexo aumenta o valor de β em relação ao composto não complexado, e que este aumento está relacionado com o tipo de metal ou íon que participa do complexo. Observamos também que em contraste com outros efeitos, como a absorção não linear e a absorção de dois fótons, a primeira hiperpolarizabilidade é um efeito da molécula inteira, e não a soma das respostas individuais dos grupos radicais.

Uma maneira alternativa de implementar a técnica de hiper-Rayleigh com trens de pulsos é utilizar um sistema de múltiplas passagens com um filtro para gerar pulsos com diferentes intensidades. Com esta modificação, a técnica pode ser utilizada em lasers de femtossegundos. Essa montagem permite utilizar o benefício dos amplificadores paramétricos para alterar o comprimento de onda da medida. Estes amplificadores são mais raros de encontrar para sistemas de picossegundos. Embora o regime de femtossegundos possa trazer

problemas com luminescências, é possível evitar as excitações multifotônicas escolhendo um comprimento de onda adequado para as medidas.

A técnica de hiper-Rayleigh com trem de pulsos tornou a medida da primeira hiperpolarizabilidade mais rápida e confiável. Para ampliar o leque de aplicações dessa técnica é muito importante desenvolver métodos de correção para o engrandecimento por ressonância. Como vimos ao comparar valores teóricos e experimentais para a dianilina, o modelo de dois níveis é inadequado. Em outras situações, como a das porfirinas TPPS₄, não existe nenhum meio de correção confiável que permita comparar os dados experimentais entre si, a não ser nos raros casos em que as ressonâncias estão mais afastadas e são parecidas. A eficiência de moléculas para gerar segundo harmônico só pode ser avaliada corretamente comparando valores livres de engrandecimento ressonante. Esta comparação é essencial para desenvolver e avaliar novos compostos com altas não linearidades.

Referências

1. BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. 2 ed. San Diego: Academic Press; 2003. 578 p. ISBN 0-12-121682-9.
2. SHEN, Y. R. *The Principles of Nonlinear Optics*. New York: John Willey & Sons; 1984. 564 p.
3. WEBER, M. J. *Handbook of Laser Wavelengths*. Boca Raton: CRC PRESS LLC; 1999
4. SALEH, B. E. A. and TEICH, M. C. *Fundamentals of Photonics*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1991 ISBN 0-471-83965-5.
5. MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 1960, vol. 187, 4736, p. 493-4.
6. FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 1961, vol. 7, 4, p. 118-9.
7. ZILIO, S. C. *Óptica Moderna - Fundamentos e Aplicações*. São Carlos: IFSC - USP; 2004. 324 p.
8. MARION, J. B. *Classical Electromagnetic Radiation*. New York: Academic Press; 1972
9. PEIPONEN, K.-E. et al. *Dispersion, Complex Analysis and Optical Spectroscopy - Classical Theory*. Berlin: Springer Verlag; 1999
10. MILLS, D. L. *Nonlinear optics: basic concepts*. Berlin: Springer-Verlag; 1991 ISBN 3-540-54192-6.
11. NALWA, H. S. and MIYATA, S. *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*. Boca Raton: CRC Press; 1997. 886 p.
12. GHEBREMICHAEL F. et al. Nonlinear optics and polymer physics. *Progress in Polymer Science*, 1997, vol. 22, 6, p. 1147-201.

13. RAY, P. C. The effects of pi-conjugation on first hyperpolarizabilities of charged NLO chromophores. *Chemical Physics Letters*, 2004, vol. 394, 4-6, p. 354-60.
14. SCHINDLER, F. et al. How single conjugated polymer molecules respond to electric fields. *Nature Materials*, 2006, vol. 5, p. 141-6.
15. PÉREZ-MORENO, J. *Theoretical and Experimental Characterization of the first Hyperpolarizability*. Pullman, Washington, USA: Washington State University, 2007 Dissertation.
16. CHENG, L.-T. et al. Experimental Investigations of Organic Molecular Nonlinear Optical Polarizabilities. 2. A Study of Conjugation Dependences. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, vol. 95, 26, p. 10643-52.
17. GOOVAERTS, E. et al. Design and Characterization of organic and Organometallic Molecules for Second Order nonlinear Optics. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices 9: Nonlinear Optical Materials*. Burlington, MA: Academic Press, 2004. p. 127-91. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, v. 9
18. OUDAR, J. L. and CHEMLA, D. S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to excited state dipole moment. *Journal of Chemical Physics*, 1977, vol. 66, 6, p. 2664-8.
19. SILVERSTEIN, R. M. et al. Ultraviolet Spectrometry. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5 ed. Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1991. p. 289-315
20. BOSSHARD, Ch. et al. Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method: A comparative study. *Journal of Applied Physics*, 1992, vol. 71, 4, p. 1594-605.
21. CLAYS, K. et al. Second-order nonlinear optics in isotropic liquids: Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Journal of Molecular Liquids*, 1995, vol. 67, p. 133-55.
22. ZHANG, C.-Z. et al. The Second-Order Nonlinear Optical Materials with Combined Nonconjugated D- π -A Units. *Chemistry of Materials*, 2006, vol. 18, p. 6091-3.
23. KUZYK, M. G. and DIRK, C. W. *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials*. New York: Marcel Dekker; 1998. 894 p. ISBN 0824799682.

24. JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. 3 ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc.; 1999. 808 p. ISBN 0-471-30932-X.
25. JAYNES, E. T. Nonlinear Dielectric Materials. In Proceedings of the Institute of Radio Engineers (IRE), 1955. p. 1733.
26. SINGER, K. D. et al. Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 1989, vol. 6, 7, p. 1339-50.
27. CLAYS, K. et al. Hyper-Rayleigh Scattering in Solutions. In: Evans, M. W. and Kielich, S. *Modern Nonlinear Optics Part 3*. John Wiley & Sons, 1994. p. 455-98. *Advances in Chemical Physics*. ISBN 0-471-30499-9.
28. REICHARDT, C. *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 2 ed. Weinheim: VCH; 1990. 534 p.
29. FORESMAN, J. B. and FRISCH, A. E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2 ed. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc.; 1996. 303 p. ISBN 0-9636769-4-6.
30. TERHUNE, R. W. et al. Measurements of nonlinear light scattering. *Physical Review Letters*, 1965, vol. 14, 17, p. 681-4.
31. LEVINE, B. F. and BETHEA, C. G. Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules. *Journal of Chemical Physics*, 1975, vol. 63, 6, p. 2666-82.
32. CLAYS, K. and PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Physical Review Letters*, 1991, vol. 66, 23, p. 2980-3.
33. GOLDSTEIN, H. *Classical Mechanics*. 2 ed. Massachusetts: Addison-Wesley; 1980
34. ANDREWS, D. L. et al. Theory of second harmonic generation in randomly oriented species. *Chemical Physics*, 1995, vol. 190, 1, p. 1-9.
35. BERSOHN, R. et al. Double-Quantum Light Scattering by Molecules. *Journal of Chemical Physics*, 1966, vol. 45, 9, p. 3184-98.
36. CYVIN, S. J. et al. Theory of Hyper-Raman Effects (Nonlinear Inelastic Light Scattering): Selection Rules and Depolarization Ratios for the Second-Order Polarizability. *Journal of Chemical Physics*, 1965, vol. 43, 11, p. 4083-95.

37. CLAYS, K. and PERSOONS, A. Application of hyper-Rayleigh scattering for the experimental determination of molecular structure in monomers and polymers. *Journal of Molecular Structure*, 2000, vol. 521, p. 303-13.
38. HUBBARD, S. F. et al. Measurements of Kleinman-disallowed hyperpolarizability in conjugated chiral molecules. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 1998, vol. 15, 1, p. 289-301.
39. HEESINK, G. J. T. et al. Determination of Hyperpolarizability Tensor Components by Depolarized Hyper Rayleigh-Scattering. *Physical Review Letters*, 1993, vol. 71, 7, p. 999-1002.
40. CLAYS, K. and PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Review of Scientific Instruments*, 1992, vol. 63, 6, p. 3285-9.
41. PAULEY, M. A. et al. Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference. *Journal of Chemical Physics*, 1996, vol. 104, 20, p. 7821-9.
42. CLAYS, K. et al. Suppression of multi-photon fluorescence in hyper-Rayleigh scattering. In OSA Annual Meeting, 1995., 1995. p. PD2-1.
43. WOSTYN, K. et al. Hyper-Rayleigh scattering in the Fourier domain for higher precision: Correcting for multiphoton fluorescence with demodulation and phase data. *Review of Scientific Instruments*, 2001, vol. 72, 8, p. 3215-20.
44. NOORDMAN, O. F. J. and VAN HULST, N. F. Time Resolved hyper-Rayleigh scattering: measuring first hyperpolarizabilities β of fluorescent molecules. *Chemical Physics Letters*, 1996, vol. 253, p. 145-50.
45. OLBRECHTS, G. et al. High-frequency demodulation of multi-photon fluorescence in hyper-Rayleigh scattering. *Review of Scientific Instruments*, 1998, vol. 69, 6, p. 85721-2241.
46. FRANZEN, P. L. et al. Hyper-Rayleigh scattering with picosecond pulse trains. *Applied Optics*, 2008, vol. 47, 10, p. 1443-6.
47. RODRIGUES JR., J. J. *Estudo de Propriedades Óptica Não-Lineares de Aminoácidos*. Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2003. 110 p.

48. HUYSKENS, F. L. et al. Solvent dependence of the first hyperpolarizability of p-nitroanilines: Differences between nonspecific dipole-dipole interactions and solute-solvent H-bonds. *Journal of Chemical Physics*, 1998, vol. 108, 19, p. 8161-71.
49. OUDAR, J. L. et al. Optical nonlinearities of various substituted benzene molecules in the liquid state, and comparison with solid state nonlinear susceptibilities. *Journal of Chemical Physics*, 1977, vol. 67, 4, p. 1626-35.
50. LALAMA, S. J. and GARITO, A. F. Origin of the nonlinear second-order optical susceptibilities of organic systems. *Physical Review A*, 1979, vol. 20, 3, p. 1179-94.
51. STÄHELIN, M. et al. Solvent dependence of the second order hyperpolarizability in p-nitroaniline. *Chemical Physics Letters*, 1992, vol. 3, p. 245-50.
52. ALLIN, S. B. et al. Solvent Effects in Molecular Hyperpolarizability Calculations. *Chemistry of Materials*, 1996, vol. 8, p. 428-32.
53. WOODFORD, J. N. et al. Solvent Dependence of the First Hyperpolarizability of p-Nitroaniline Revisited. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, vol. 101, 11, p. 1989-92.
54. CAMMI, R. et al. An Attempt to Bridge the Gap between Computation and Experiment for Nonlinear Optical Properties: Macroscopic Susceptibilities in Solution. *J.Phys.Chem.A*, 2000, vol. 104, p. 4690-8.
55. REIS, H. et al. Computer Simulation of the Linear and Nonlinear Optical Susceptibilities of p-Nitroaniline in Cyclohexane, 1,4-Dioxane, and Tetrahydrofuran in Quadrupolar Approximation. II. Local Field Effects and Optical Susceptibilities. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, p. 18537-52.
56. WANG, C. K. et al. Solvent dependence of solvatochromic shifts and the first hyperpolarizability of para-nitroaniline: A nonmonotonic behavior. *Journal of Chemical Physics*, 2003, vol. 119, 8, p. 4409-12.
57. REICHARDT, C. *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3 ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003. 629 p.
58. ZHU, W. et al. Incorporation of Solvent Effects into Density Functional Predictions of Molecular Polarizabilities and Hyperpolarizabilities. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2002, vol. 86, p. 347-55.

59. JENSEN, L. and VAN DUIJNEN, P. Th. The first hyperpolarizability of p-nitroaniline in 1,4-dioxane: A quantum mechanical/molecular mechanics study. *Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 123, p. 074307-1-074307-7.
60. RAMAMURTHY, V. *Multimetallic and Macromolecular Inorganic Photochemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1999 ISBN 0-8247-7392-6.
61. CHOU, J.-H. et al. Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry. *The Porphyrin Handbook*. New York: Academic Press, 2000. p. 43-131
62. GONÇALVES, P. J. et al. Effect of protonation on the photophysical properties of meso-tetra(sulfonatophenyl) porphyrin. *Chemical Physics Letters*, 2005, vol. 407, p. 236-41.
63. YUSHMANOV, V. E. et al. ^1H NMR and Electronic Absorption Spectroscopy of Paramagnetic Water-Soluble Meso-Tetraarylsubstituted Cationic and Anionic Metalloporphyrins. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1996, vol. 61, p. 233-50.
64. GANDINI, S. C. M. et al. Small Angle X-Ray Scattering Study of Meso-Tetrakis(4-Sulfonatophenyl) Porphyrin in Aqueous Solution: A Self-Aggregation Model. *Biophysical Journal*, 2003, vol. 85, p. 1259-68.
65. GANDINI, S. C. M. et al. Interaction of the Tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin with Ionic Surfactants: Aggregation and Location in Micelles. *Langmuir*, 1999, vol. 15, p. 6233-43.
66. MCDANIEL, D. H. and BROWN, H. C. An Extended Table of Hammett Substituent Constants Based on the Ionization of Substituted Benzoic Acids. *Journal of Organic Chemistry*, 1958, vol. 23, p. 420-7.
67. FRANZEN, P. L. et al. Experimental and theoretical investigation of first hyperpolarizability in aminophenols. *Journal of Molecular Structure*, 2008, vol. Aceito para publicação.
68. PFEIFFER, P. et al. Tricyclische orthokondensierte Nebenvale nzringe. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 1933, vol. 503, p. 84-130.
69. BARBOSA, A. C. *Quelato complexos de oxovanádio(IV): potenciais mimetizadores de insulina*. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2005

70. DE AZEVEDO MARQUES, A. P. et al. Synthesis, characterization and catalytic study of [N,N0-bis(3-ethoxysalicylidene)-m-xylylenediamine]oxovanadium(IV) complex. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, vol. 10, p. 255-61.
71. RAMAN, N. et al. Synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) and VO(II) Schiff base complexes derived from o-phenylenediamine and acetoacetanilide., 2001. p. 183.
72. NEVES, U. M. et al. Two-photon absorption spectra of Salen dye complexes with azo dyes. *Chemical Physics Letters*, 2007, vol. 441, p. 221-5.