UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

RUBEN DARIO FONSECA RODRIGUEZ

Não linearidades de segunda e terceira ordem de sistemas moleculares
ramificados

São Carlos
2016

RUBEN DARIO FONSECA RODRIGUEZ

Não linearidades de segunda e terceira ordem de sistemas moleculares
ramificados

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

Área de concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato
Mendonça

Versão Original

São Carlos
2016

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 revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rodriguez, Ruben Dario Fonseca

Não linearidades de segunda e terceira ordem de sistemas moleculares ramificados / Ruben Dario Fonseca Rodriguez; orientador Cleber Renato Mendonça -- São Carlos, 2016.
104 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.

1. Absorção de dois fótons. 2. Moléculas multi-ramificadas. 3. Técnica de Varredura-Z. 4. Primeira hiperpolarizabilidade. 5. Técnica de espelhamento hiper Rayleigh. I. Mendonça, Cleber Renato , orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Ruben Dario Fonseca Rodriguez

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(a) em: 26/10/2016

Comissão Julgadora

Dr(a). Cleber Renato Mendonça

Instituição: (IFSC/USP)

Dr(a). Daniel Souza Corrêa

Instituição: (EMBRAPA/São Carlos)

Dr(a). Sidney José Lima Ribeiro

Instituição: (UNESP/Araraquara)

Dr(a). Sérgio Ricardo Muniz

Instituição: (IFSC/USP)

Dr(a). Ricardo Elgul Samad

Instituição: (IPEN/São Paulo)

*Dedico este trabalho com todo meu coração
aos meus pais pelo amor e sacrifícios,
aos meus irmãos, Denise, Javier e Emiro in memoriam,
e a Oriana pelo amor e compreensão,
e a meu maior tesouro, meus filhos Thais e Thiago .*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo.

Agradeço grandemente ao meu orientador, Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, pela orientação, ensinamentos, paciência, valiosos conselhos, pela disposição em sanar minhas dúvidas, apoio e confiança depositados em min, e pelo exemplo de humildade e profissionalismo.

Ao Professor Dr. Leonardo de Boni, pelos ensinamentos, valiosas sugestões e dedicação neste trabalho, e por sempre ter me ajudado.

Ao Professor Dr. Marcelo Vivas, pelos ensinamentos, dedicação, amizade e por todo o apoio na realização deste trabalho.

A toda a equipe do grupo de Fotônica pelo apoio; aos professores Dr. Lino Misoguti e Dr. Sergio Carlos Zílio, aos técnicos André Romero e Marcos Cardoso ao secretário Daniel Pereira. Agradeço também ao Prof. Dr. Daniel Silva pelos cálculos teóricos.

À todos do Instituto de Física de São Carlos – professores, funcionários e colegas, em especial os funcionários da biblioteca e seção de pós-graduação e também, as agências de fomento CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

Ao meu amigo Edwin Pedrozo, pela amizade sincera, apoio e companheirismo em todos os momentos.

Ao professor Dr. Francisco Racedo, pela orientação na graduação, por todo o apoio e ensinamento e o mais importante sua amizade.

Aos todos meus amigos do grupo de Fotônica cujo clima agradável contribui-o muito nestes anos de aprendizado.

Agradeço a minha família, em especial a meus pais, Elisa e Pocho, pelo apoio e amor, meus irmãos Denise, Javier e Emiro (que está no céu), meus sobrinhos Miguel, Zharick, Esteban, Lisa, Mariana e Lukas.

Ao minha mulher Oriana, por todo o amor, apoio e compreensão, e especialmente aos motores da minha vida meus bebes Thais Sofia e Thiago Emiro.

“Aquele que duvida e não pesquisa torna-se não só infeliz mais também injusto”

Blaise Pascal

RESUMO

FONSECA, R. R. **Não linearidades de segunda e terceira ordem de sistemas moleculares ramificados**. 2016. 104 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Compostos orgânicos constituem uma classe interessante de materiais para aplicações em óptica por apresentarem boa processabilidade, relativa facilidade para integração em dispositivos e, principalmente, pela possibilidade de otimização de suas propriedades ópticas através da engenharia molecular. Várias estratégias têm sido empregadas para sintetizar moléculas orgânicas, que exibam singificativos efeitos ópticos não lineares. Nesta direção, nos últimos anos moléculas multi-ramificadas vêm sendo produzidas com o objetivo de intensificar efeitos não lineares, já que estas podem exibir um forte efeito cooperativo entre seus ramos. Nesta tese estudamos a relação da absorção de dois fótons (A2F) e da primeira hiperpolarizabilidade com a estrutura molecular, para um conjunto de nove derivados de trifenilamina com diferentes grupos aceitadores de elétrons arranjadas em geometrias dipolar, quadrupolar e octopolar. O processo A2F foi estudados através da técnica de Varredura-Z, enquanto que a primeira hiperpolarizabilidade foi caracterizada pela técnica de espelhamento hiper Rayleigh. Os dados experimentais para a absorção de dois fótons revelaram espectros bem definidos, com valores razoáveis de seção de choque na região do visível e infravermelho próximo. Observamos ainda um engrandecimento para a seção de choque de A2F para as moléculas quadrupolares. Os resultados obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade (β) mostraram que moléculas quadrupolares apresentam maior β do que as dipolares e octopolares, portanto, nossos resultados permitem concluir que o acoplamento eletrônico entre os ramos contribuem fortemente para a seção de choque por A2F e β nas moléculas quadrupolares, não sendo este processo relevante nas moléculas octopolares. Todos os resultados foram interpretados por meio de estudos teóricos empregando a teoria do funcional da densidade (DFT).

Palavras-chave: Absorção de dois fótons. Moléculas multi-ramificadas. Técnica de Varredura-Z. Primeira hiperpolarizabilidade. Técnica de espelhamento hiper Rayleigh.

ABSTRACT

FONSECA, R. D. **Second and third order nonlinearities of branched molecular systems.** 2016. 104 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Organic compounds constitute an interesting class of materials for optical applications due to their excellent processability, easy integration into devices and, mainly, the possibility of optimizing its optical properties through molecular engineering. Several strategies have been employed to synthesize organic molecules, which exhibit significant nonlinear optical effects. In this direction, in the last few years multi-branched molecules have been obtained aiming at intensifying nonlinear optical effects, since they may exhibit a strong cooperative effect among their branches. On this thesis we have studied the relationship of two-photon absorption (2PA) and first hyperpolarizability with the molecular structure of a group of nine triphenylamine derivatives attached to distinct electron acceptor groups arranged in dipole, quadrupole and octopolar geometries. The 2PA process was studied by Z-scan technique, while the first hyperpolarizability was characterized by the hyper-Rayleigh scattering technique. The experimental data for two-photon absorption revealed well-defined spectra with reasonable cross section magnitude in the visible and near infrared range. We also observed an enhancement of the 2PA cross-section for the quadrupolar molecules in comparison to the dipolar and octopolar ones. The results obtained for the first hyperpolarizability (β) shown that the quadrupolar molecules present higher β than the dipolar and octopolar, suggesting that the electronic coupling between the branches strongly contribute to the 2PA cross-section and β in quadrupolar molecules, being not relevant in the octopolar molecules. All results were interpreted through theoretical studies based on the density functional theory (DFT).

Keywords: Two-photon absorption. Multi-branched molecules. Z-scan technique. First hyperpolarizability. Hyper-Rayleigh scattering technique.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-	(a) Ilustração do processo de geração de segundo harmônico (b) diagrama de energia para geração de segundo harmônico.	29
Figura 2.2 -	Processo de absorção de dois fótons excitando o meio material do estado $ 0\rangle$ para o estado	32
Figura 2.3 -	Esquema de uma estrutura conjugada	43
Figura 2.4 -	(a) Esquema geral de um sistema push-pull , e ilustração da molécula paranitroanilina (pNA) (b).	44
Figura 3.1 -	Esboço de cromóforos de transferência de carga multiramificados	50
Figura 3.2 -	Forma estrutural das moléculas usadas neste trabalho (a) Grupo CNS, (b) Grupo CNO ₂ , (c) Grupo 2CN, (d) Grupo CN.	51
Figura 3.3 -	Diagrama esquemático da técnica de varredura-Z para a medida de não linearidades absorcivas.....	55
Figura 3.4 -	Diagrama representativo do aparato experimental da técnica de varredura-Z convencional utilizando pulsos de femtossegundos	58
Figura 3.5 -	Diagrama de energia característico do fenômeno de Hyper Rayleigh	59
Figura 3.6 -	Esquema de um feixe de luz laser de intensidade I_{ω} incidindo numa amostra, onde a luz espalhada de intensidade $I_{2\omega}$ é detectado num ângulo de 90°.	60
Figura 3.7 -	Relação de $I_{2\omega}$ em função de I_{ω} para diferentes CQ (a), relação de CQ em função das concentrações N.	62
Figura 3.8 -	Trem de pulso do laser Antares, usado na medida de HRS	63
Figura 3.9 -	Montagem experimental usado na medida de HRS com trem de pulsos.	64
Figura 4.1 -	Absortividade molar (a) e fluorescência normalizada do grupo CN (b).	66

Figura 4.2 -	Diagrama representativo para o modelo éxciton de Frenkel, enfatizando no efeito de separação observado em moléculas multi-ramificadas. V é o acoplamento eletrônico entre os ramos na molécula.	68
Figura 4.3 -	(a) Medidas de deslocamento solvatocrômico Stokes (ν) como função do parâmetro de polaridade de Onsager ($F(n,\xi)$) para as moléculas do grupo CN (CN-1 (Quadrados), CN-2 (Diamantes) e CN-3 (Triângulos)) em diferentes solventes (Tolueno, Tolueno/Clorofórmio (50/50%), Clorofórmio, Diclorometano e Acetona). (b) medidas solvatocrômicas para a molécula CN-3, onde ilustramos o incremento do deslocamento Stokes com o incremento da polaridade do solvente...	70
Figura 4.4 -	(a) Sinais experimentais de espalhamento hiper Rayleigh para a molécula (a) dipolar (CN-1), (b) quadrupolar (CN-2) e (c) octupolar (CN-3) dissolvidas em clorofórmio. As linhas sólidas mostram o sinal de dependência polinomial de segunda ordem para cada concentração. As inserções mostram a dependência linear entre o sinal da hiperpolarizabilidade ($I(2\omega) / I_2(\omega)$) e as concentrações para as moléculas correspondentes. O intervalo de concentrações foi de 10^{17} para 10^{18} moléculas/cm ³	72
Figura 5.1-	Absortividade molar (a,c) e fluorescência normalizada (b,d) dos grupo 2CN, CNS e CNO ₂	76
Figura 5.2 -	Curva de varredura-Z para a amostra CNO ₂ -1 em 960nm.....	79
Figura 5.3 -	Espectro de absorção linear (curva sólida em preto), seção de choque de A2F (círculos pretos) para as moléculas pertencentes ao grupo CN ((a) dipolar CN-1, (b) quadrupolar CN-2 e (c) octopolar CN-3).A linha sólida vermelha representa o ajuste do espectro de A2F usando o modelo SOS, enquanto a linha azul representa o espectro teórico usando os resultados de DFT.	81
Figura 5.4 -	Diagrama de quatro níveis para o ajuste via modelo de soma de estados dos espectros de A2F.....	82
Figura 5.5 -	Espectro de absorção linear (curva sólida em preto) e seção de choque de A2F (círculos pretos) para as moléculas pertencentes ao grupo 2CN ((a) dipolar 2CN-1, (b) quadrupolar 2CN-2 e (c) octopolar 2CN-3). A linha sólida vermelha é o ajuste do espectro de A2F usando o modelo SOS, enquanto a linha azul representa o espectro teórico usando os resultados de DFT.	85

Figura 5.6 - Espectro de absorção linear (curva sólida em preto) e de seção de choque de A2F (círculos pretos) para as moléculas pertencentes ao grupo CNO2 e CNS ((a) dipolar CNO2-1, (b) quadropolar CNO2-2 e (c) dipolar CNS-3).. A linha sólida vermelha representa o ajuste teórico do espectro de A2F obtido usando o modelo SOS, enquanto a linha azul representa o espectro teórico usando os resultados de DFT.

SUMÁRIO

1 Introdução	21
2 Fundamentos teóricos de óptica não linear	25
2.1 Introdução à óptica não linear.....	25
2.1.1 Fundamentos da interação da luz com um meio material	25
2.1.2 Polarização não linear	28
2.2 Absorção de dois fótons (A.....	30
2.2.1 Perspectiva histórica sobre A2F.....	30
2.2.2 Conceitos e características básicas da A2F.....	31
2.2.3 Seção de choque de A2F: Modelo de soma de estados	33
2.2.4 Regras de seleção de A2F e engrandecimento ressonante	39
2.3 Não-linearidades de compostos orgânicos	42
2.3.1 Primeira hiperpolarizabilidade: Modelo de soma de estados	44
2.3.2 Modelo de dois e três níveis	46
3 Experimental	49
3.1 Materiais estudados	49
3.2 Caracterização linear: Absorção e fluorescência.....	52
3.3 Medidas de solvatocromismo.....	53
3.4 Técnica de varredura-Z	54
3.4.1 Aparato experimental da técnica varredura-Z.....	57
3.5 Espalhamento hyper-Rayleigh com trem de pulsos	59
3.5.1 Aparato experimental da técnica de Espalhamento hyper-Rayleigh com trem de pulsos.....	62
4 Nonlinearidades de segunda ordem: Primeira hiperpolarizabilidade	65
4.1 Introdução	65
4.2 Caracterização linear: Moléculas do grupo CN	65
4.3 Medidas solvatocrômicas	69
4.4 Primeira hiperpolarizabilidade	71
5 Nonlinearidades de terceira ordem: absorção de dois fótons	75
5.1 Introdução	75
5.2 Caracterização linear: moléculas dos grupo 2CN, CNS e CNO2	75
5.3 Espectroscopia por absorção de dois fótons: caracterização espectral e cálculos teóricos	79
6 Considerações Finais	91
REFERÊNCIAS	93
ANEXO A – Produção Bibliográfica	93

1 Introdução

A óptica é o ramo da ciência que estuda, dentro outros aspectos, as interações fundamentais entre a luz e a matéria. A caracterização e a compreensão das propriedades ópticas de materiais são de extremo interesse tanto do ponto de vista de física fundamenta quanto aplicada, podendo levar ao desenvolvimento de várias aplicações.¹⁻³ A partir da invenção do laser em 1960,³ foi possível alcançar intensidades ópticas muito altas, as quais não eram atingidas com fontes de luz convencionais. Estas intensidades permitem, por exemplo, a obtenção de campos eletromagnéticos com magnitude comparável ao campo elétrico que mantém os elétrons ligados aos átomos.⁴⁻⁵ Neste regime de intensidades, pode-se observar, em alguns materiais, processos ópticos não usuais como, por exemplo, geração de segundo harmônico,⁶⁻⁷ auto-modulação de fase, etc.⁸⁻⁹ Estes processos são conhecidos como efeitos ópticos não lineares.⁵ A óptica não linear é o ramo da óptica que estuda a interação da luz com a matéria no regime onde a resposta do meio não é diretamente proporcional à intensidade do campo elétrico associado com a fonte luz. Somente radiação laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades ópticas de um meio material e gerar esta não linearidade.

Nas últimas décadas, tem havido um aumento do interesse no desenvolvimento de materiais com não linearidades de segunda ordem, devido a sua potencial aplicação em dispositivos eletrônicos como moduladores ultrarrápidos, chaves ultrarrápidos e lasers conversores de frequência.¹⁰⁻¹² No nível microscópico, a resposta não linear de segunda ordem de materiais orgânicos está relacionado com a primeira hiperpolarizabilidade. Por esta razão, tem havido um grande esforço para obter moléculas com notável primeira hiperpolarizabilidade. Além disto, materiais com altos coeficientes de absorção multifônica são de grande interesse por oferecerem um amplo campo de aplicações.¹³⁻¹⁴ A absorção de dois fótons (A2F), prevista teoricamente por Maria Göppert-Mayer em 1931,¹⁵⁻¹⁶ foi observada experimentalmente apenas em 1960.¹⁷ A ideia fundamental baseia-se no fato de que dois fótons de energias E_1 e E_2 podem ser absorvidos simultaneamente por um átomo/molécula, através de um estado intermediário virtual, e excitar o sistema tal qual um único fóton de energia $E_1 + E_2$.¹⁸⁻¹⁹ Assim como outros efeitos não lineares, o estudo do processo de absorção de dois fótons levou ao desenvolvimento de diversas aplicações tecnológicas tais como, microfabricação via fotopolimerização via A2F,²⁰⁻²¹ microscopia de fluorescência excitada por A2F²²⁻²³ e terapia fotodinâmica multifotônica.²⁴⁻²⁵

Este impressionante desenvolvimento tecnológico tem levado tanto a procura quanto a sintetização de novos materiais relacionados à geração e caracterização destes fenômenos não lineares. Os compostos orgânicos apresentam vantagens em relação a outros materiais, uma vez que suas propriedades ópticas podem ser modificados ou otimizados pela engenharia molecular. Moléculas π -conjugadas representam uma das famílias mais promissoras de materiais para esta variedade de aplicações, devido ao fato de apresentarem nuvens eletrônicas altamente deformáveis sob a ação de campos ópticos, o que resulta em altas não linearidades.¹⁰ Nos últimos anos, moléculas multi-ramificadas têm sido sintetizadas como um desenho molecular alternativo, com o objetivo de intensificar efeitos não lineares. Estas moléculas podem ter uma geometria quadrupolar (A- π -D- π -A)²⁶⁻²⁸ e octopolar ((D- π -A)₃),²⁹⁻³² bem como estruturas dendríticas de altas gerações ((D- π -A)_n),³³⁻³⁸ no qual, D e A se referem-se aos grupos doadores e aceptores de elétrons, respectivamente, ligados por meio de uma ponte π -conjugada.

Estruturas moleculares multi-ramificadas, em comparação com outras, podem exibir um forte efeito cooperativo entre seus ramos, gerando um engrandecimento significativo nas propriedades ópticas.^{31,33,39-42} O efeito cooperativo resulta da interação e extensão do acoplamento eletrônico entre os diferentes eixos de transferência de carga em sistemas multi-ramificados, fundamental para obter altas respostas ópticas não lineares.²⁹ Estas propriedades estão intimamente associadas com a transferência de carga do núcleo para os ramos da estrutura molecular, assim como a geometria molecular no estado excitado.^{31,43-45} Dependendo desses fatores, engrandecimentos extraordinários ou somente efeitos aditivos nas características ópticas são observados.⁴⁶⁻⁴⁷

Estruturas multi-ramificadas podem alcançar absorvidade molar da ordem de $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,⁴⁸⁻⁴⁹ absorção de dois fótons de cerca de 10^5 GM ,⁵⁰ absorção de três fótons da ordem de $10^{-77} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{photon}^{-2}$,⁵¹ hiperpolarizabilidade de primeira ordem de $10^{-27} \text{ cm}^5/\text{seu}$,^{35,52} alta eficiência quântica de fluorescência (> 0.8) (35) e uma forte geração de segundo harmônico.⁴⁵ De fato, a estratégia de multi-ramificação tem chamado muita atenção em ambos os pontos de vista, tanto o fundamental como o aplicado, para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Neste contexto, nosso trabalho nesta tese de doutorado foi focar nossa atenção sobre o estudo de uma família de derivados de trifetilamina com diferentes grupos aceptores de elétrons arranjados em geometrias dipolar, quadrupolar e octopolar. Nosso objetivo principal foi investigar o espectro de absorção de dois fótons (não linearidade de terceira ordem) dos compostos multiramificados usando a técnica de Varredura-Z, bem como o efeito de multi-

ramificação para a primeira hiperpolarizabilidade (não linearidade de segunda ordem). Para obter a primeira hiperpolarizabilidade usamos uma extensão da técnica convencional de espalhamento hiper Rayleigh. Além disso, cálculos de química quântica baseados na teoria da densidade funcional foram efetuados, com a finalidade de obter um estudo completo sobre os compostos investigados.

Esta tese foi organizada da seguinte forma: após esta introdução, no Capítulo 2 apresentamos os aspectos teóricos fundamentais do processo de absorção de dois fótons, levando em consideração o tratamento semiclássico da interação radiação- matéria. Além disso, discutiremos ainda as não linearidades microscópicas dos materiais orgânicos, com ênfase na primeira hiperpolarizabilidade dentro do regime semiclássico. No Capítulo 3 apresentamos os compostos utilizados, bem como as técnicas de caracterização linear e as técnicas usada na caracterização não linear (Varredura-Z e espalhamento hiper Rayleigh) . O Capítulo 4 é utilizado para apresentar os resultados experimentais e teóricos da primeira hiperpolarizabilidade das moléculas derivadas de trifenilamina com o grupo cianopiridina (CN). No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados experimentais e teóricos sobre a absorção de dois fótons para o conjunto das moléculas derivadas de trifenilamina estudadas com diferentes grupos aceptores de elétrons, especificamente cianonitrobenzeno (CNO_2), cianobenzotiazina (CNS), dicianobenzeno (2CN) e cianopiridina (CN), arranjadas em geometrias dipolar, quadrupolar e octopolar. Em seguida, apresentaremos no Capítulo 6 as considerações finais e perspectivas futuras para o trabalho.

2 Fundamentos teóricos de óptica não linear

Neste capítulo, abordamos primeiramente alguns fundamentos da interação da luz com a matéria no regime linear e não linear e, em seguida, discutimos conceitos teóricos do processo de absorção de dois fótons e da primeira hiperpolarizabilidade, responsável pelo espalhamento Hyper Rayleigh, sendo esses necessários para a melhor compreensão deste trabalho.

2.1 Introdução à óptica não linear

A óptica não linear é o ramo da óptica responsável pelo estudo da interação de luz de alta intensidade com a matéria, onde a resposta do meio é não linear em relação ao campo aplicado. Historicamente, a origem da óptica não linear é anterior ao laser, mas é realmente com a invenção deste que essa área da física começa a se desenvolver. Tipicamente, somente luz laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades ópticas de um meio material. A óptica não linear teve como marco inicial o experimento de geração de segundo harmônico realizado por Franken et al. em 1961.⁶ Neste experimento, foi observada a geração de luz ultravioleta (347,1 nm) durante a propagação de um laser de rubi (694,2 nm) em um cristal de quartzo. Após esse experimento, muitos outros fenômenos não lineares foram observados.

2.1.1 Fundamentos da interação da luz com um meio material

As propriedades ópticas de um material são determinadas pela reação das cargas do meio ao campo eletromagnético associado ao feixe de luz. Quando um campo eletromagnético é aplicado ao material, as cargas são aceleradas e radiação eletromagnética é produzida. O campo de radiação resultante é constituído a partir das contribuições de todas as cargas aceleradas no nível microscópico. Radiação eletromagnética pode ser descrita, por exemplo, considerando que o campo aplicado tem a forma:⁵³

$$E(r, t) = E_0 \cos(\omega t - kr) \quad (2.1)$$

onde ω é a frequência do campo da onda eletromagnética e $k = 2\pi n/\lambda = n\omega/c$, (com λ o comprimento de onda, c a velocidade da luz no vácuo e n o índice de refração) é o vetor de onda. Uma vez que qualquer meio material pode ser imaginado como sendo constituído de elétrons e núcleos positivos, o campo elétrico oscilante irá interagir com estas cargas, levando a. indução de momentos de dipolo que oscilam com a mesma frequência do campo de luz. A resposta óptica macroscópica será o resultado da soma da resposta individual atômica ou molecular.⁵⁴

Com fontes de luz ordinárias, os campos elétricos da radiação são menores que o campo que liga os elétrons aos átomos,⁵⁵ de tal forma que a radiação atua com uma pequena perturbação. Essa perturbação produz uma polarização que é proporcional ao campo elétrico da radiação, dada por⁵⁴:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (2.2)$$

onde α é a polarizabilidade molecular de primeira ordem ou polarizabilidade linear. O momento de dipolo total da molécula ou polarização molecular p é dado pela soma do momento de dipolo permanente (μ_0) e do momento de dipolo (μ_{ind}):

$$p = \mu_0 + \mu_{ind} \quad (2.3)$$

A polarização total do meio resulta da soma destes momentos de dipolo induzido e será dada por:^{10,54}

$$P = \sum_i \mu_i = N f \alpha E = \chi^{(1)} E \quad (2.4)$$

aqui $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade de primeira ordem ou susceptibilidade linear, N é a densidade molecular e f é conhecido como fator de campo local. Os fatores de campo local relacionam o

campo externo aplicado com o campo que as moléculas percebem na fase condensada, sendo que o mais frequentemente utilizado é o fator de correção de Lorentz, dado por:

$$f(\omega) = \frac{n^2 + 2}{3} \quad (2.5)$$

onde n é o índice de refração. Este fator leva em consideração os efeitos de dipolo induzidos pela polarização eletrônica no meio. Além disso, os campos externos e os campos associados com os dipolos vizinhos podem induzir a orientação dos dipolos permanentes, o que indica uma correção adicional no fator f . Fatores de campo local atribuídos a este processo são conhecidos como fatores de correção de Onsager, e podem ser escritos como:⁵⁶⁻⁵⁷

$$f(\omega) = \frac{\varepsilon_0(n(\omega)^2 + 2)}{n(\omega)^2 + 2\varepsilon_0} \quad (2.6)$$

onde ε_0 é a constante dielétrica estática.

A susceptibilidade de primeira ordem contém toda a informação acerca das propriedades ópticas do meio macroscópico e descreve processos tais como dispersão, reflexão, refração, absorção e espalhamento. $\chi^{(1)}$ é em geral uma quantidade complexa ($\chi^{(1)} = \chi' + i\chi''$) e está intimamente relacionada com o índice de refração $n(\omega)$ e a constante dielétrica $\varepsilon(\omega)$ para um meio óptico linear:^{10,54}

$$n^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \quad (2.7)$$

Como consequência, o índice de refração é também uma quantidade complexa, em que a parte real descreve o fenômeno de refração e a parte imaginária descreve a absorção linear da radiação.

2.1.2 Polarização não linear

Se considerarmos que o campo da radiação é comparável aos campos atômicos ($\sim 10^8 \text{ V/cm}$), a relação entre a polarização e o campo já não é mais linear.⁴ Tipicamente, apenas luz proveniente do laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades de um material de maneira não linear. A não linearidade óptica pode ser descrita generalizando-se a eq.(2.4), reescrevendo esta como uma série de potência em E :⁴

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^{(2)} + \chi^{(3)}E^{(3)} + \dots \quad (2.8)$$

Nessa expressão, os coeficientes da expansão, $\chi^{(n)}$, são as susceptibilidades elétricas que estão relacionadas as propriedades intrínsecas do material e, além disso, são tensores que carregam a informação do grau de não linearidade da resposta do meio ao campo externo, sendo caracterizados pelas propriedades de simetria do meio.⁵⁸ Como foi mencionado, $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear e uma quantidade complexa que governa os processos ópticos lineares do material; a parte real está relacionada com o índice de refração n , e a parte imaginária está relacionada com o coeficiente de absorção linear α . A susceptibilidade $\chi^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem que relaciona a polarização ao quadrado do campo elétrico, e sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de segunda ordem. A susceptibilidade $\chi^{(3)}$ é um tensor de quarta ordem que relaciona a polarização ao cubo do campo, e sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de terceira ordem.⁵⁹ Por simplicidade, consideraremos as grandezas P e E como sendo quantidades escalares nas eqs. (2.4) e (2.8). Por exemplo, se o campo aplicado E tem a forma da Eq. (2.1), a polarização induzida é:

$$P = \chi^{(1)}E_0 \cos(\omega t - kr) + \chi^{(2)}E_0^2 \cos^2(\omega t - kr) + \chi^{(3)}E_0^3 \cos^3(\omega t - kr) + \dots \quad (2.9)$$

Utilizando identidades trigonométricas para $\cos^2 x$ e $\cos^3 x$, podemos reescrever (2.9) como:

$$P = \chi^{(1)}E_0 \cos(\omega t - kr) + \frac{1}{2}\chi^{(2)}E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kr)] + \chi^{(3)}E_0^3 \left[\frac{3}{4}\cos(\omega t - kr) + \frac{1}{4}\cos(3\omega t - 3kr) + \dots \right] \quad (2.10)$$

Uma constatação imediata, que nos mostra a Eq. (2.10), é a presença de novas componentes de frequência devido à polarização não linear. O termo de segunda ordem origina uma contribuição independente da frequência e outra dependente da frequência em 2ω . O termo constante corresponde ao fenômeno da retificação óptica, o qual sugere que uma polarização dc deve aparecer em um material não linear de segunda ordem quando irradiado por altas intensidades (retificação óptica). O termo em 2ω está relacionado ao processo de geração de segundo harmônico. Um esquema de geração de segundo harmônico pode ser visto na Fig. 2.1. A geração de segundo harmônico pode ser entendida considerando-se a interação em termos de troca de fótons entre as variadas frequências do campo. Analisando a Fig. 2.1b, observa-se que dois fótons de frequência ω são destruídos e um fóton de frequência 2ω é criado.

Figura 2. 1 - (a) Ilustração do processo de geração de segundo harmônico (b) diagrama de energia para geração de segundo harmônico.

Fonte: Elaborada pelo autor

A linha sólida na Fig. 2.1b representa o estado atômico fundamental, e as linhas pontilhadas representam estados conhecidos como níveis virtuais. Esses níveis não correspondem aos autovalores do átomo livre, mas podem ser representados pelo autoestado de energia do átomo somado com um ou mais fótons do campo de radiação.

O termo de terceira ordem dá origem a respostas nas frequências ω e 3ω . A componente em 3ω descreve o processo da geração de terceiro harmônico. De forma análoga à geração de segundo harmônico, três fótons de frequência ω são destruídos para a criação de um fóton de frequência 3ω .

Por outro lado, o termo em ω dá origem a uma contribuição não linear ao índice de refração que é sentida por uma onda de frequência ω .^{4-5,10,59} Podemos representar o índice de refração do material com este tipo de não linearidade como:⁵⁹

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.11)$$

na qual n_0 é o índice de refração linear, $I = (n_0 c / 8\pi) E_0^2$ é a intensidade da onda incidente, e n_2 é o índice de refração não linear. Pode-se demonstrar que n_2 está relacionado á parte real de $\chi^{(3)}$ e é definido, no sistema de unidades cgs, como:¹⁰

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} \chi^{(3)} \quad (2.12)$$

Um dos processos que pode ocorrer, como consequência do índice de refração depender da intensidade, é o fenômeno denominado auto-modulação de fase. Esse fenômeno pode dar origem ao alargamento espectral de um pulso óptico se propagando em um meio com não linearidade associada a $\chi^{(3)}$.⁴ A auto-modulação de fase também é responsável pelo efeito chamado auto-focalização. Esse processo pode ocorrer quando um feixe com perfil transversal de intensidade não homogêneo, que se propaga em um meio não linear, induz uma lente positiva de índices de refração (caso $n_2 > 0$).⁴ É importante observar que os termos de ordem ímpar e par na Eq. (2.5) originam respostas não lineares bem distintas, e que as contribuições dos diferentes termos da polarização total do meio são preditas por propriedades de simetria do meio. O termo $\chi^{(2)}$ só se manifesta em meios não centrosimétricos, enquanto contribuições de $\chi^{(3)}$ independem do fato de o meio apresentar alguma simetria especial.¹⁰

2.2 Absorção de dois fótons (A2F)

2.2.1 Perspectiva histórica sobre A2F

A possibilidade da absorção simultânea de dois fótons foi prevista teoricamente por Maria Göppert-Mayer em 1931.⁶⁰⁻⁶¹ Em sua tese de doutorado, realizada na *Göttingen Universit* sob a orientação de Max Born, Göppert-Mayer desenvolveu a teoria dos processos de absorção multifotônicos. Ela calculou a probabilidade de transição, através da absorção de dois fótons, de um estado de energia mais baixo para um mais alto. A soma da energia desses dois fótons deve ser igual á diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição. Essa probabilidade é muito pequena para ser observada com luz convencional. Por isso, foi necessário a invenção do laser para que o processo de absorção de dois fótons fosse observado experimentalmente em 1961 por Kaiser e Garret.¹⁷ Naquele trabalho, eles confirmaram as previsões teóricas de Göppert-Mayer, observando a absorção de dois fótons

de um feixe do laser de rubi de comprimento de onda $\lambda = 694,3 \text{ nm}$ por um cristal de fluoreto de cálcio dopado com o íon európio (Eu^{+3}).¹⁷

2.2.2 Conceitos e características básicas da A2F

Num processo de absorção de dois fótons o material absorve simultaneamente dois fótons, de tal forma que a energia dos fótons dá a diferença em energia entre os estados envolvidos na transição. Neste caso, a absorção do material passa a ser descrita por novos termos que só aparecem quando a densidade de fótons por unidade de tempo é extremadamente alta, o que pode ser obtido através da focalização de pulsos ultracurtos. Quando um feixe laser de pulsos ultracurtos é focalizado em uma amostra, processos multifotônicos podem ocorrer na região focal, onde a intensidade atinge valores da ordem de GW/cm^2 . A absorção é então descrita por um termo não linear $I\beta$ somado ao termo de absorção linear α_0 .^{62, 63} Sendo assim, a absorção total do material passa a ser dada por:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (2.13)$$

em que o coeficiente de absorção de dois fótons β se deriva da parte imaginária da polarização não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$, através de:^{4, 64}

$$\text{Im}[\chi^{(3)}] = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.14)$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo. Da mesma forma que para o coeficiente de absorção de um fóton, existe uma quantidade definida como seção de choque de absorção de dois fótons, σ_2 . Essa quantidade está relacionada com o coeficiente de absorção de dois fótons β através de

$$\beta = \frac{\sigma_2 N_0}{\hbar \omega} \quad (2.15)$$

sendo N_0 a densidade volumétrica de espécies que podem ser excitados via absorção de dois fótons. Essa seção de choque descreve a probabilidade da transição ocorrer, e é em geral descrita em unidades GM, em homenagem a Maria Göppert-Mayer.⁶⁰⁻⁶¹ Um diagrama de níveis de energia, como mostra a Fig. 2.3, pode ser usado para ilustrar o processo de absorção simultânea de dois fótons.

Figura 2. 2 - Processo de absorção de dois fótons excitando o meio material do estado $|0\rangle$ para o estado $|1\rangle$.
Fonte: Elaborada pelo autor

Neste diagrama, $|g\rangle$ e $|m\rangle$ são os estados reais, fundamental e excitado respectivamente, representados por linhas sólidas. Além desses, existe um nível intermediário virtual $|n\rangle$ que surge da interação do campo com o material, representado por uma linha pontilhada. O eixo de tempo ilustra a possibilidade de que os dois fótons absorvidos estejam atrasados por certa quantidade de tempo, ou seja, de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg,⁶⁵ os fótons podem estar separados por um tempo t' dado por $t' \approx \hbar/2\Delta E$, sendo ΔE a diferença de energia entre o nível virtual e o próximo nível real do material.⁵⁹ Em outras palavras, o efeito de absorção não precisa ser instantâneo, mas pode ocorrer em um tempo mais curto do que o permitido pelo princípio de incerteza. Fisicamente, este é o tempo de resposta do momento de dipolo eletrônico induzido pelo laser. Outra característica interessante, decorrente desta interpretação, é que a diminuição de ΔE leva a um aumento no intervalo de tempo permitido entre absorções sucessivas. Portanto, à medida que a energia de um fóton se aproxima de um estado real há um aumento na seção de choque de dois fótons.

Esse efeito é conhecido como engrandecimento ressonante da absorção não linear,⁶⁶⁻⁶⁷ que será discutido posteriormente.

A probabilidade de transição multifônica é formulada com a teoria de perturbação dependente do tempo, como será visto na seção seguinte. Para uma transição via A2F dos estados $g \rightarrow m$, a probabilidade de transição $P_{g \rightarrow m}^{(2)}(t)$ é dada como

$$P_{g \rightarrow m}^{(2)}(t) \propto I^2 \left| \sum_m \frac{\langle m | \mu | n \rangle \langle n | \mu | g \rangle}{\Delta E_{gn} - \hbar \omega_L} \right|^2, \text{ onde } I \text{ é a intensidade do laser, } \Delta E_{gn} \text{ a}$$

diferencia de energia entre os estados intermediário e inicial, μ o momento de dipolo e ω_L a frequência do laser. Podemos observar que a probabilidade de transição via A2F é proporcional ao quadrado da intensidade do laser. De maneira mais geral, a transição multifônica é proporcional a I^N , o que é conhecido como lei de intensidade para transições multifônicas.⁶⁸ Se não ocorre saturação, podemos determinar a ordem da transição multifônica por meio da inclinação do gráfico log-log da probabilidade de transição como função da intensidade do laser.

2.2.3 Seção de choque de A2F: Modelo de soma de estados

Nesta seção obteremos uma expressão para a seção de choque de absorção de dois-fótons, utilizando a teoria de perturbação dependente do tempo para a interação da radiação com a matéria, calculando a expansão até a segunda ordem. Considerando que a função de onda atômica $\psi(\mathbf{r}, t)$ obedece à equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \underbrace{(\hat{H}_0 + \hat{V}(t))}_H \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.16)$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , $\hat{H}_0 = (1/2m)\vec{P}^2 + V_0$, representa o hamiltoniano do sistema não perturbado, em que V_0 representa o potencial escalar do sistema e $\vec{P}$ é o momento do átomo. $\hat{V}(t) = q/cm \vec{A} \cdot \vec{P}$ é o potencial de perturbação dependente do tempo, omitindo-se o termo $\vec{A} \cdot \vec{A}$ que pode ser omitido por ser demasiado pequeno,⁶⁹⁻⁷⁰ c é a

velocidade da luz no vácuo, q e m são a carga e massa do elétron, respectivamente. O termo $\vec{A} \cdot \vec{P}$ representa o momento que pode ser transferido do campo para o elétron. A solução da Eq. (2.16) pode ser expressa como uma combinação linear dos auto-estados de energia de $\hat{H}_0$, ou seja;

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m C_m(t) u_m(\mathbf{r}) e^{-i\omega_m t} \quad \text{onde} \quad \omega_m = E_m/\hbar \quad (2.17)$$

Considerando que o termo perturbativo é muito menor que o Hamiltoniano do sistema não perturbado, e ainda que a perturbação aja por pouco tempo, $t \rightarrow 0$, pode-se aplicar a teoria de perturbação dependente do tempo. Trabalharemos com um campo monocromático dado pela onda plana $\vec{A} = A_0 \hat{e} \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t)$, onde $\hat{e}$ e $\vec{k}$ são as direções de polarização e de propagação, respectivamente, ω a frequência de oscilação.

Como em geral é difícil obter $C_m(t)$ de forma exata, usa-se uma expansão perturbativa, $C_m(t) = C_m^{(0)}(t) + C_m^{(1)}(t) + C_m^{(2)}(t) + \dots$ Cada termo dessa expansão está associado a um mecanismo de absorção. Considerando que o sistema na ausência do campo encontra-se no estado fundamental (g), e que haverá transições permitidas pela absorção de um fótons (A1F) para m estados, temos que $C_g^{(0)}(t) = 1$ para $m=g$ e $C_g^{(0)}(t) = 0$ para $m \neq g$, e as sucessivas correções são encontrados resolvendo as equações:^{4,69-70}

$$\frac{dC_m^N}{dt} = (i\hbar)^{-1} \sum_g C_g^{(N-1)} V_{mg} e^{-i\omega_{gm}t}, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (2.18)$$

onde que $\omega_{gm} = \omega_g - \omega_m$, e V_{mg} são os elementos da matriz da interação do hamiltoniano $\hat{V}$. Os coeficientes C_g e C_m descrevem a probabilidade de a partícula estar no estado inicial ou final, respectivamente. O somatório representa a soma sobre todos os estados eletrônicos presentes no meio material, isto é: o estado inicial (g), o estado final (m) e os estados intermediários (n).

O primeiro termo da expansão perturbativa que está associado as transições permitidas por A1F pode ser obtido substituindo $C_g^{(0)}$ na Eq. (2.18). Neste caso, temos que:

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \frac{qA_0}{mc} \sum_f e^{-i\omega_{mg}t} \langle m | \vec{e} \cdot \vec{P} e^{i\left(\frac{\omega}{c} \vec{k} \cdot \vec{r}\right)} | g \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (2.19)$$

para resolver a Eq. (2.19) vamos fazer uso da aproximação de dipolo elétrico, que se baseia no fato que o comprimento de onda do campo de radiação é muito maior que a dimensão atômica, lembrando que $\left(\frac{\omega}{c} = \frac{1}{\tilde{\lambda}}\right)$, de tal modo que podemos usar:⁷⁰

$$e^{i\left(\frac{\omega}{c} \vec{k} \cdot \vec{r}\right)} = 1 + \frac{i\omega}{c} \vec{k} \cdot \vec{r} + \dots \quad (2.20)$$

Temos agora $\langle m | e^{i\left(\frac{\omega}{c} \vec{k} \cdot \vec{r}\right)} \hat{e} \cdot \vec{P} | g \rangle \rightarrow \hat{e} \cdot \langle m | \vec{P} | g \rangle$ que pode ser simplificado, sabendo que $[\vec{r}, H_0] = \vec{r}H_0 - H_0\vec{r} = \frac{i\hbar}{m} \vec{P}$, ou seja, $\langle m | \vec{P} | g \rangle = \langle m | \vec{r}H_0 | g \rangle - \langle m | H_0\vec{r} | g \rangle$, o que fornece

$\langle m | \vec{P} | g \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_m - E_g) \langle m | \vec{r} | g \rangle$. Levando em conta o anterior a Eq. (2.19) fica:

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{A_0}{\hbar c} \underbrace{\sum_m \omega_{mg} \hat{e} \cdot \langle m | e\vec{r} | g \rangle}_{S_{mg}^{(1)}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{mg} - \omega)t}}{i(\omega_{mg} - \omega)} \right), \quad (2.21)$$

onde $S_{mg}^{(1)}$ é o tensor que descreve o processo de A1F. Neste tipo de problema estamos interessados na probabilidade total, isto é, a probabilidades de estar no nível m no tempo t que é dada por:

$$P_m^{(1)}(t) = \left| C_m^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{A_0^2}{\hbar^2 c^2} \left| S_{mg}^{(1)} \right|^2 \left| \frac{1 - e^{-i(\omega_{mg} - \omega)t}}{i(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2, \quad (2.22)$$

Usando a formula de *Euler* e aplicando a definição do valor absoluto para um numero complexo, podemos escrever a Eq. (2.22) como:

$$P_m^{(1)}(t) = \frac{A_0^2}{\hbar^2 c^2} \left| S_{mg}^{(1)} \right|^2 4 \frac{\text{sen}^2 \left[(\omega_{mg} - \omega) t / 2 \right]}{(\omega_{mg} - \omega)^2}, \quad (2.23)$$

Tomando o limite quando $t \rightarrow \infty$, ou seja, observando como se comporta a probabilidade após a interação com o meio material, temos que:

$$P_m^{(1)}(t) = \frac{2\pi A_0^2}{\hbar^2 c^2} t \left| S_{mg}^{(1)} \right|^2 \delta(\omega_{mg} - \omega), \quad (2.24)$$

O resultado anterior não corresponde a uma situação fisicamente possível, devido à presença da função δ . Numa situação fisicamente realista, a frequência de transição ω_{mg} e a frequência do laser ω não são perfeitamente definidas, mas sim distribuídas sobre algum intervalo, dado por uma função de distribuição $g_T(\omega)$ para o material e $g_L(\omega)$ para o laser, que satisfazem a seguinte relação $\int g_T(\omega_{mg}) d\omega_{mg} = \int g_L(\omega) d\omega = 1$. Com isto a Eq. (2.24) fica:

$$P_m^{(1)}(t) = \frac{2\pi A_0^2}{\hbar^2 c^2} t \left| S_{mg}^{(1)} \right|^2 \int g_T(\varpi) g_L(\varpi) d\varpi, \quad (2.26)$$

Agora é possível escrever a equação que descreve a população que é promovida para o estado excitado via A1F em função do tempo, isto é $N_m(t) = N_g(0)P_m^N$. Então usando a Eq. (2.26) podemos escrever:

$$\frac{N_m(t)}{N_g(0)} = \frac{2\pi A_0^2}{\hbar^2 c^2} t |S_{mg}^{(1)}|^2 \int g_T(\varpi) g_L(\varpi) d\varpi \quad (2.27)$$

Em geral em espectroscopia laser $g_L(\varpi)$ é mais estreito do que $g_T(\varpi)$, de tal forma que a integral na Eq. (2.27) será simplesmente $g_T(\omega)$, onde ω é a frequência do laser. Como o tempo na Eq. (2.27) é um fator linear, podemos converte-la numa equação de taxa de primeira ordem:

$$\left(\frac{d}{dt} \right) N_m = N_g W_{gm}^{(1)} \quad (2.28)$$

onde a taxa de bombeio ou probabilidade de transição por unidade de tempo é dada por:

$$W_{gm}^{(1)} = \frac{2\pi A_0^2}{\hbar^2 c^2} |S_{mg}^{(1)}|^2 \quad (2.29)$$

É conveniente reformular este resultado em termos da seção de choque por A1F, $\sigma_{mg}^{(1)}$, que pode ser obtida da razão entre a taxa de transição e o fluxo de fótons, $\sigma_{mg}^{(1)} = \frac{W_{mg}^{(1)}}{\phi^{(N)}}$, onde o

fluxo de fótons é dado por $\phi = \frac{\omega^2 A_0^2}{4\pi c \hbar \omega}$. Desta forma a seção de choque fica:

$$\sigma_{mg}^{(1)} = 2 \frac{(2\pi)^3}{hc} \omega \left| \sum_m \hat{e} \cdot \vec{\mu}_{mg} \right|^2 g_T(\omega) \quad (2.30)$$

Esta quantidade é a seção de choque molecular para a transição de um fóton $m \leftarrow g$. Facilmente podemos observar que tem dimensão de área. $\vec{\mu}_{mg}$ é o momento de dipolo da transição dado por $\langle g | e\vec{r} | m \rangle$.

De forma análoga, pode-se obter o próximo termo da expansão $C_m^{(2)}(t)$, que está associado ao processo de A2F. Neste caso, o primeiro fóton promove o elétron para um estado virtual, e o outro fóton promove a transição do estado virtual para o estado excitado final.

$$C_m^{(2)}(t) = \frac{A_0^2}{\hbar^2 c^2} \sum_{m,n} \left[\frac{\omega_{ng} \omega_{mn} (\hat{e} \cdot \langle m | e\vec{r} | n \rangle) (\langle n | e\vec{r} | g \rangle \cdot \hat{e})}{\omega_{mg} - \omega} \right] \left[\frac{1 - e^{-i(\omega_{mg} - 2\omega)t}}{i(\omega_{mg} - 2\omega)} \right], \quad (2.31)$$

onde se define $S_{mg}^{(2)} = \sum_{m,n} \left[\frac{\omega_{ng} \omega_{mn} (\hat{e} \cdot \langle m | e\vec{r} | n \rangle) (\langle n | e\vec{r} | g \rangle \cdot \hat{e})}{\omega_{mg} - \omega} \right]$ o tensor que descreve a absorção de dois fótons. A probabilidade de estar no nível m no tempo t é dada por:

$$P_m^{(2)}(t) = \left| C_m^{(2)}(t) \right|^2 = \left(\frac{A_0^2}{\hbar^2 c^2} \right)^2 \left| S_{mg}^{(2)} \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left[(\omega_{mg} - 2\omega)t / 2 \right]}{(\omega_{mg} - 2\omega)^2} \quad (2.32)$$

Tomando o limite quando $t \rightarrow \infty$, a probabilidade fica

$$P_m^{(2)}(t) = \left(\frac{A_0^2}{\hbar^2 c^2} \right)^2 \left| S_{mg}^{(2)} \right|^2 2\pi t \delta(\omega_{mg} - 2\omega), \text{ similarmente ao processo de A1F, a transição por}$$

A2F pode ser obtida. Com isso é possível descrever o número de moléculas promovidas para o estado m em função do tempo, dada por $\left(\frac{d}{dt} \right) N_m = N_g W_{gm}^{(2)}$, sendo $W_{gm}^{(2)}$ a probabilidade de transição por unidade de tempo. Esta taxa contém o tensor de absorção de dois fótons, a

largura do pulso laser e a largura do estado eletrônico populado devido às vibrações moleculares. Sendo assim, a taxa de excitação por dois fótons será descrita por:

$$W_{mg}^{(2)} = 2\pi \left(\frac{A_0^2 \omega^2}{\hbar^2 c^2} \right)^2 |S_{mg}^{(2)}|^2 g_T(2\omega) \quad (2.33)$$

Agora vamos formular o resultado em termos da seção de choque por A2F, $\sigma_{mg}^{(2)}$, um parâmetro puramente molecular, que pode ser obtido da razão entre a taxa de transição e o fluxo de fótons $\sigma_{mg}^{(2)} = W_{mg}^{(2)} / \phi^2$. Desta forma, a seção de choque fica:

$$\sigma_{mg}^{(2)} = 4 \frac{(2\pi)^5}{(hc)^2} \omega^2 |S_{mg}^{(2)}|^2 g_m(2\omega) \quad (2.34)$$

A seção de choque da A2F da maioria das moléculas é da ordem de $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{fóton}^{-1}$, denominadas de unidades de Goppert-Mayer (GM), sendo $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{fótons}^{-1}$ ⁶⁹. Logo, como mencionado, a A2F é um fenômeno de baixa probabilidade que necessita de alta intensidade luminosa (fluxo de fótons) para ser observado. Para observar processos de A2F é preciso que o campo da radiação incidente seja da ordem do campo intermolecular. Esses campos são da ordem de $10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, o que corresponde a uma intensidade de luz da ordem de $100 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$.⁴

2.2.4 Regras de seleção de A2F e engrandecimento ressonante

A diferença fundamental entre as espectroscopias de A1F e A2F se evidencia para moléculas que possuem um centro de inversão (moléculas centrossimétricas). Para este tipo de moléculas, as funções de onda correspondentes aos seus níveis de energia tem paridade definida, o que limita as transições possíveis. Em particular, funções de onda de moléculas centrossimétricas podem ter a mesma simetria $\psi_g(r) = \psi_g(-r)$ (paridade *gerade*), ou

simetria diferentes $\psi_u(r) = -\psi_u(-r)$ (paridade *ungerade*).^{71,72} A probabilidade de transição para um processo de A1F entre o estado fundamental e um estado final é dada por:

$$P_{n \rightarrow g} \propto \left| \left(\hat{e} \cdot \langle \psi_n | e\vec{r} | \psi_g \rangle \right) \right|^2 \quad (2.35)$$

Note que, o termo de momento de dipolo, $\mu = e\vec{r}$ tem uma paridade *ungerade*, então, $P_{n \rightarrow g} = 0$ se os estados ψ_n e ψ_g tem a mesma paridade. Assim, para obter uma probabilidade de transição não nula, os estados deverão ter paridades distintas. A probabilidade de transição para um processo de A2F entre o estado fundamental e um estado final é dada por:

$$P_{m \rightarrow g} \propto \left| \left(\hat{e} \cdot \langle \psi_m | e\vec{r} | \psi_\alpha \rangle \right) \left(\langle \psi_\alpha | e\vec{r} | \psi_g \rangle \cdot \hat{e} \right) \right|^2 \quad (2.36)$$

Neste caso, temos dois termos de dipolo; o primeiro liga o estado inicial com o estado intermediário ψ_α . Portanto, se o estado inicial é de paridade *gerade*, o estado intermediário deve ser de paridade *ungerade*, o que restringe a simetria do estado final a uma simetria *gerade*. Em resumo, para o processo de A1F as transições $g \rightarrow g$ e $u \rightarrow u$ são proibidas, e as transições $g \rightarrow u$ e $u \rightarrow g$ são permitidas. Ao contrário, para o processo de A2F as transições $g \rightarrow g$ e $u \rightarrow u$ são permitidas e transições $g \rightarrow u$ e $u \rightarrow g$ são proibidas.

Note que as regras para A1F são opostas as regras para A2F. Geralmente os estados eletrônicos fundamentais tem simetria *gerade*, de forma que a espectroscopia de A2F permite estudar estados que são invisíveis em espectroscopia de A1F. Assim, uma é complementar a outra, permitindo investigar outros níveis de energia. Se a molécula não possui um centro de simetria, então a simetria de seus níveis de energia não pode ser precisamente definida e ambos os tipos de transições são permitidas entre diferentes níveis.

Geralmente transições via A1F tem papel importante no espectro de A2F, através do efeito de engrandecimento ressonante, que de fato vale para todas as absorções multifotônicas. Este efeito é bastante importante para explicar o comportamento dos espectros de seção de choque de A2F de materiais. Como foi dito anteriormente, a proximidade do nível virtual com o nível real excitado causa uma redução no fator ΔE do princípio de incerteza de

Heisenberg⁷³, tal que o fator Δt tende a ficar maior. Como consequência, a probabilidade de transição tende a aumentar. A descrição deste fenômeno é obtida da teoria de perturbação dependente do tempo, como feito na seção anterior. Segundo a teoria, a seção de choque de A2F é dada por:

$$\sigma_{mg}^{(2)} = 4 \frac{(2\pi)^5}{(hc)^2} \omega^2 |S_{mg}|^2 g_m(2\omega) \quad (2.37)$$

onde o termo $g_m(2\omega)$ denota a forma de linha que descreve a transição de dois fótons, e é usualmente tomado com uma Lorenziana

$$g_m(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{mg}}{(\omega_{mg} - 2\omega)^2 + \Gamma_{mg}^2} \quad (2.38)$$

sendo ω a frequência de transição do estado excitado. Como se pode notar pelo denominador da Eq. (2.38), a banda de A2F é centrada na frequência da radiação óptica que apresenta a metade da frequência do estado real final.

O tensor de A2F entre o estado fundamental g e estado final m é dado por:

$$|S_{mg}|^2 = \frac{4}{5} \frac{|\mu_{mg}|^2 |\mu_{mn}|^2}{(\nu_{mg} - \omega)^2 + \Gamma_{mg}^2} \quad (2.39)$$

no qual μ_{mg} e μ_{mn} representam os momentos de dipolo de transição entre os estados. As quantidades ν_{mg} e Γ_{mg} descrevem, respectivamente, a frequência de transição e o fator de amortecimento do estado intermediário real, que equivale à largura de banda.

Com a definição destas grandezas, fica mais fácil de visualizar o fenômeno de engrandecimento ressonante. Quando a energia da transição para o estado virtual se aproxima ao valor do estado intermediário, ν_{mg} , o denominador da Eq. (2.39) diminui, tendendo a zero na igualdade. Este comportamento faz com que o valor do tensor de A2F cresça, aumentando a probabilidade de transição por A2F.

2.3 Não-linearidades de compostos orgânicos

Quando uma molécula é submetida a um campo elétrico externo oscilante muito intenso, induz-se uma mudança em seu momento de dipolo. Em nível molecular, podemos escrever uma equação similar a Eq. (2.8) para o momento dipolar induzido:^{10,12,53}

$$p_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.40)$$

onde p_i é a polarização eletrônica induzida ao longo do eixo molecular i , α é a polarizabilidade linear, β é a primeira hiperpolarizabilidade e γ a segunda hiperpolarizabilidade. α é um tensor de segunda ordem, pois relaciona todas as componentes do vetor polarização com todas as componentes do vetor campo elétrico e é responsável pelo comportamento óptico linear. Analogamente β e γ são tensores de terceira e quarta ordem, sendo responsáveis por efeitos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Moléculas orgânicas são compostas principalmente de átomos de carbono e outros da segunda linha da tabela periódica.⁷⁴ A grande diversidade das propriedades dos componentes orgânicos é devida, principalmente, à capacidade do átomo de carbono para formar ligações estáveis entre ele mesmo e interagir com outros elementos. Um composto conjugado é aquele em que os átomos que o compõem são unidos por ligações covalentes simples e múltiplos alternadas, conforme ilustra a Fig. (3.3). Em um composto conjugado, podemos imaginar que os elétrons não estão associados a uma ligação ou um átomo, mas sim a um grupo, e por essa razão não são localizados. Quando estes átomos se ligam, formando uma molécula, podem

dar origem a dois tipos de orbitais, σ e π . O orbital σ é formado pela superposição dos orbitais atômicos s, e o orbital molecular π é formado pela sobreposição lateral de dois orbitais atômicos p. As energias destes orbitais moleculares diferem significativamente e os tipos de transições eletrônicas vão depender das energias que serão absorvidas.

Figura 2. 3 – Esquema de uma estrutura conjugada
Fonte: Elaborada pelo autor

A forte delocalização dos elétrons do orbital π faz a distribuição de elétrons π -altamente deformável em sistemas conjugados; um campo externo pode mover esses elétrons com facilidade, dando origem a grandes não linearidades ópticas.^{53, 56}

Como é bem conhecido, efeitos não lineares em moléculas orgânicas são originados de uma forte interação intramolecular dador-aceitador. Este conceito foi demonstrado por Davydov e colaboradores em 1970.⁷⁵ Os compostos orgânicos do tipo dador-aceitador (*Push-Pull*) são baseados em moléculas altamente conjugadas, com grupos dadores e aceptadores nos extremos da molécula, os quais promovem a transferência de carga intramolecular por meio de um sistema π conjugado (chamado de ponte π), ver Fig. (2.5 a), ou seja, quando os sistemas *Push-Pull* se encontram na presença de um campo eletromagnético ocorre uma transferência de elétrons entre os átomos dadores e aceptadores. Esse deslocamento de elétrons gera polarizabilidades proporcionais ao comprimento da conjugação da molécula. Os sistemas π conjugados mais comuns são o benzeno, azobenzeno, estilbeno, bifenilo, fenil, benzilideno, heterociclo, polienos, etc. Os grupos doadores e aceptadores de elétrons mais comuns, que podem ser ligados em estruturas conjugadas são: Grupos aceptadores - NO_2 , NO , CN , COOH , CONH_2 , CONHR , CONR_2 , CHO , SSI , SO_2R , $\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7$, SO_2CH_3 , COR , COCF_3 , $\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$. Grupos dadores - NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHR , N_2H_3 , F , Cl , Br , I , SH , SR , OR , CH_3 , OH , OCH_3 , SCH_3 e COOCH_3 .¹² Um exemplo típico de uma molécula do tipo *push-pull* é a paranitroanilina (pNA), representada na Fig. (2.5 b).

Figura 2. 4 – (a) Esquema geral de um sistema push-pull , e ilustração da molécula parnitroanilina (pNA) (b).
 Fonte: Elaborada pelo autor

A eficiência de efeitos não lineares destas moléculas basicamente depende de seu comprimento, da natureza e da planaridade da ponte π , além, da natureza das forças dos grupos dadores e aceitadores.

2.3.1 Primeira hiperpolarizabilidade: Modelo de soma de estados

Nesta seção faremos um breve resumo do cálculo teórico da hiperpolarizabilidade β , derivado por Orr y Ward em 1971,⁷⁶ onde se faz uso do modelo de soma de estado (SOS), o mesmo método que foi usado no cálculo da seção de choque por A2F na seção 2.2.3. Como já visto, este método se baseia na teoria de perturbação dependente do tempo, na qual a função de onda molecular perturbada, na presença de campos externos, é expandida como uma soma sobre os estados excitados da molécula não perturbada. Este procedimento tem a vantagem de que os resultados são expressos em termos de propriedades de estados excitados que poderiam ser obtidos a partir de medidas espectroscópicas experimentais. Partindo da equação de Schrodinger dependente do tempo (Eq. 2.16), com o hamiltoniano $H = H_0 + \vec{E} \cdot \vec{r}$, onde $\vec{r}$ é o operador momento de dipolo para a molécula (com as cargas em unidade de e). Se o conjunto de autofunções não perturbado são conhecidos $\Psi_n(\vec{r}) = e^{-i\omega_n t} \psi_n$, as funções de onda do sistema perturbado é expressada $\Psi = \sum_n C_n(t) \Psi_n$, e os coeficientes são determinados por meio da equação de recorrência $\dot{C}_n^{(s+1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_m H'_{nm} e^{i\omega_{nm} t} C_m$, onde s se

refere ao ordem da perturbação, $H'_{mn} = \langle m | H' | n \rangle$, $\omega_{mn} = \omega_n - \omega_m$ e $C_n^{(0)}(t) = \delta_{n0}$, então, a polarização da molécula pode ser expressada como:⁷⁷⁻⁷⁹

$$P = -e \langle \Psi | \vec{r} | \Psi \rangle = -e \left\langle \Psi_g + \sum_n (C_n^{(1)} + C_n^{(2)}) \Psi_n \left| \vec{r} \right| \Psi_g + \sum_m (C_m^{(1)} + C_m^{(2)}) \Psi_m \right\rangle \quad (2.41)$$

Tendo em conta só os termos de dependência quadrática no campo, a expressão para $P^{(2)}$ pode ser escrito como:

$$P^{(2)} = -e \left[\sum_n \sum_m C_n^{(1)*} C_m^{(1)} \langle \Psi_n | \vec{r} | \Psi_m \rangle + \sum_n \left(C_n^{(2)*} \langle \Psi_n | \vec{r} | \Psi_g \rangle + C_n^{(2)} \langle \Psi_g | \vec{r} | \Psi_n \rangle \right) \right] \quad (2.41)$$

Substituindo os coeficientes $C_n^{(1)}$ e $C_n^{(2)}$ encontra-se o tensor de primeira hiperpolarizabilidade:^{12,80}

$$\beta_{ijk} = -\frac{e^3}{8\hbar^2} \sum_{\substack{n' \neq g \\ n=n}} \sum_{\substack{n' \neq g \\ n=n}} \left[\begin{aligned} & \left(r_{gn'}^j r_{n'n}^i r_{gn}^k + r_{gn'}^k r_{n'n}^i r_{gn}^j \right) \times \left(\frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{ng} + \omega)} \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right) \\ & \left(r_{gn'}^j r_{n'n}^i r_{gn}^k + r_{gn'}^i r_{n'n}^k r_{gn}^j \right) \times \left(\frac{1}{(\omega_{n'g} + 2\omega)(\omega_{ng} + \omega)} \frac{1}{(\omega_{n'g} - 2\omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right) \\ & \left(r_{gn'}^j r_{n'n}^k r_{gn}^i + r_{gn'}^k r_{n'n}^j r_{gn}^i \right) \times \left(\frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{ng} - 2\omega)} \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} + 2\omega)} \right) \end{aligned} \right] \quad (2.42)$$

onde r_{gn}^i e r_{nn}^j são os elementos de matriz da i -ésima componente do operador dipolo para a molécula e ω é a frequência do laser incidente. Esta expressão pode ser simplificar em uma expressão intuitivamente interessante, se considerarmos uma aproximação das propriedades da molécula por modelos simples de dois ou três níveis, como será visto na próxima seção.

2.3.2 Modelo de dois e três níveis

Em geral, a expansão sobre a soma dos estados é indefinida, levando em conta muitos estados excitados. O modelo mais simples para levar em conta a contribuição de ressonâncias por transferência de carga dentro de uma molécula, para a primeira hiperpolarizabilidade, é o modelo de dois níveis proposto por Oudar e Chemla em 1977.⁷⁶ Este modelo assume que as propriedades eletrônicas das moléculas são determinadas por um estado fundamental e um estado excitado de transferência de carga.

O modelo de dois níveis é o caso onde a soma é restrita para unicamente dois níveis, o estado base e o primeiro estado excitado, e onde é pressuposto que $i=j=k$. A expressão para a primeira hiperpolarizabilidade, Eq. (2.42), no modelo de dois níveis fica reduzida para:⁸¹⁻⁸²

$$\beta = \frac{3}{2\hbar} \frac{\omega_{ng}^2 \mu_{ng}^2 \Delta\mu_1}{(\omega_{ng}^2 - 4\omega^2)(\omega_{ng}^2 - \omega^2)} \quad (2.43)$$

onde ω_{ng} é a frequência da transição óptica, μ_{ng} é o momento de dipolo de transição entre o estado fundamental g e o estado excitado de transferência de carga n , e $\Delta\mu_1$ é a diferença entre os momentos de dipolo permanente do estado fundamental e do estado excitado $\Delta\mu_1 = \mu_{nn} - \mu_{gg}$.

No modelo de três níveis, um segundo estado excitado e é explicitamente levado em conta, em adição ao estado fundamental g e ao estado excitado n . Assumindo que $i=j=k$, da mesma maneira que no caso de dois níveis, obtemos uma expressão para a primeira hiperpolarizabilidade, para o modelo de três níveis, dada por:⁸²

$$\beta = \frac{3}{2\hbar^2} \frac{\omega_{ng}^4}{(\omega_{ng}^2 - 4\omega^2)(\omega_{ng}^2 - \omega^2)} \left[\frac{\Delta\mu_1 \mu_{ng}^2}{\omega_{ng}^2} + \frac{\Delta\mu_2 \mu_{eg}^2}{\omega_{eg}^2} + 2 \frac{\mu_{ng} \mu_{en} \mu_{eg}}{\omega_{ng} \omega_{eg}} \right] \quad (2.44)$$

na qual $\Delta\mu_2$ é a diferença entre os momentos de dipolo permanente do estado fundamental e do segundo estado excitado $\Delta\mu_1 = \mu_{ee} - \mu_{gg}$, e μ_{en} é o momento de dipolo de transição entre o primeiro e o segundo estado excitado.

Com estas expressões é possível estabelecer a tendência entre a relação de β e a estrutura molecular em termos de parâmetros físicos relativamente simples.

3 Experimental

Neste capítulo, serão apresentadas as moléculas e técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Começamos apresentando o conjunto de moléculas ramificadas estudadas. Em seguida, apresentaremos uma breve introdução das técnicas utilizadas para a caracterização espectroscópica linear, para a seguir apresentar de maneira detalhada a técnica usada para medir a seção de choque por absorção de dois fótons, Z- scan. Finalmente, apresentamos a técnica de espalhamento hyper-Rayleigh, usada para medir a primeira hiperpolarizabilidade.

3.1 Materiais estudados

A recente evolução nas áreas da eletrônica orgânica e fotônica têm sido impulsionadas pela habilidade de sintetizar materiais moleculares. O interesse em estudar as propriedades ópticas em materiais orgânicos vem do fato que eles são relativamente fáceis de sintetizar, tem boa processabilidade e integrabilidade em dispositivos, além de apresentarem rápida resposta óptica não linear, o que os tornam atrativos para aplicações em fotônica.

Como foram mencionadas anteriormente, as estruturas moleculares π -conjugadas representam uma das famílias mais promissoras de materiais para aplicações avançadas. Neste trabalho, focamos a atenção sobre uma família de moléculas conjugadas chamadas de cromóforos de transferência de carga. Estes cromóforos são constituídos por grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons, ligados por cadeias conjugadas para formar moléculas de diferentes geometrias e dimensionalidade,³¹ como ilustrado na Fig. 3.1.

Figura 3.1 – Esboço de cromóforos de transferência de carga multiramificados.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na estrutura mais simples, um grupo D (doador) é ligado a um grupo A (aceitador) para formar um cromóforo dipolar DA. Se temos dois grupos D (ou A) ligados com um grupo A (ou D) são chamados de cromóforos quadrupolares e, por último, chamamos cromóforos octopolares a estruturas planares que se formam ligando três grupos A (ou D) com um grupo central D (ou A).^{31,83} Este conjunto de sistema molecular são chamados de cromóforos ramificados, e nos últimos anos têm surgido como uma alternativa por oferecer melhoras nas propriedades ópticas não lineares. O Grupo de Zyss e colaboradores,^{81,84} tem sido um dos pioneiros no estúdio deste tipo de sistema, demonstrando suas excelentes propriedades ópticas e promissoras aplicações em diversos campos.

Neste trabalho, utilizamos um conjunto de nove derivados de trifenilamina ligadas a quatro grupos moleculares arranjados em geometrias dipolar, quadrupolar e octopolar, os quais estão ilustrados na Fig. 3.2. O grupo cianonitrobenzeno, denominado CNO_2 , contém duas moléculas, uma dipolar (CNO_2 -1) e outra quadrupolar (CNO_2 -2) (Fig. 3.2 (b)). O grupo cianobenzotiazina, denominado CNS, contém uma molécula dipolar (CNS-1) (Fig. 3.2 (a)), e os grupos dicianobenzeno (2CN) e cianopiridina (CN) contém, cada um, uma molécula dipolar (2CN-1; CN-1), uma molécula quadrupolar (2CN-2 ; CN-2) e uma molécula octopolar (2CN-3 ; CN-3), respectivamente (Fig. 3.2 (c) e (d)).

Figura 3.2 – Forma estrutural das moléculas usadas neste trabalho (a) Grupo CNS, (b) Grupo CNO₂, (c) Grupo 2CN, (d) Grupo CN.

Fonte: Elaborada pelo autor

As moléculas foram fornecidas pelo Dr. Yann Bretonniere do CNRS, Université Lyon, da França, em forma de pó, e foram diluídas usando como solvente clorofórmio.

3.2 Caracterização linear: Absorção e fluorescência

Uma parte fundamental da caracterização óptica linear são as medidas de absorção e fluorescência. Por meio da análise de seus espectros, podemos obter informações essenciais da molécula em estudo como, por exemplo, as regiões em que a molécula absorve ou emite.

A espectroscopia de absorção se baseia na medida da absorbância A , ou da transmitância T , de amostras que tem um caminho óptico l . A absorbância está relacionada com a transmitância, como representa a lei de *Beer-Lambert* por:⁸⁵⁻⁸⁶

$$T = e^{-A} \quad (3.1)$$

onde $A = \sigma_{gm}(\lambda) N l$, sendo N a densidade de absorvedores e $\sigma_{gm}(\lambda)$ a seção de choque de absorção por um fóton (A1F). Além disso, pode-se relacionar a absorbância por meio da absortividade molar, sendo $A = \varepsilon(\lambda) C l$, onde $\varepsilon(\lambda)$ é absortividade molar, C a concentração molar e l o caminho óptico. Como pode ser visto, a espectroscopia de absorção permite determinar parâmetros importantes, como são a absortividade molar e a seção de choque de A1F, além da posição dos picos de absorção que estão relacionadas com os níveis de energias da molécula.

Quando as moléculas são excitadas, o sistema tende a reemitir toda ou parte da energia, retornando para um estado de menor energia; se este decaimento for radiativo teremos a fluorescência. Os espectros de fluorescência são muito úteis para estimar um parâmetro espectroscópico importante, como é a eficiência quântica de fluorescência Φ . A eficiência quântica relaciona o número de fótons emitidos em forma de fluorescência com o número de fótons absorvidos na transição $\Phi = \# \text{ fótons} - \text{emitidos} / \# \text{ fótons} - \text{absorvidos}$. Uma forma vantajosa de se obter Φ_f é comparar as integrais dos espectros de fluorescência da molécula com uma amostra de referência, cuja eficiência quântica é conhecida, como mostrado na relação:⁸⁷⁻⁸⁸

$$\Phi_f = \Phi_f^{referencia} \times \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F(\lambda) d\lambda}{F_{referencia}(\lambda) d\lambda} \times \frac{f_{ref}}{f} \times \frac{n^2}{n_{referencia}^2} \quad (3.2)$$

onde $F(\lambda)$ é a função de intensidade da fluorescência em relação ao comprimento de onda, f é o fator de absorção dado por $f = 1 - 10^{-A(\lambda_{Ex})}$, sendo $A(\lambda_{Ex})$ a absorbância da amostra no comprimento de onda de excitação e n é o índice de refração. Para o sucesso na obtenção do Φ_f é relevante levar em consideração a escolha adequada da amostra de referência, já que esta deve ter propriedades espectroscópicas similares à molécula em estudo.

Todas as medidas de absorção das moléculas usadas neste trabalho foram realizadas usando um espectrômetro Shimadzu UV-1800 e os espectros de fluorescência foram medidos usando um fluorímetro Hitachi F-7000, localizados no Grupo de Fotonica do IFSC.

3.3 Medidas de solvatocromismo

O efeito solvatocrômico manifesta-se como um deslocamento na posição da banda de menor energia no espectro de absorção ou emissão de moléculas, resultante de interações com solventes de diferentes polaridades. Quando se apresenta um deslocamento para a região do azul do espectro (deslocamento hipsocrômico), este é chamado de solvatocromismo negativo. O deslocamento para a região vermelha do espectro (deslocamento batocrômico) é usualmente chamado de solvatocromismo positivo. Entretanto, os deslocamentos quando interpretados considerando-se a polaridade do meio, no caso os solventes, podem fornecer informações valiosas sobre a molécula soluto.

As medidas baseadas em deslocamentos solvatocrômico são usadas para determinar a diferença do momento de dipolo permanente, $\Delta\mu$, entre os estados excitados e fundamentais. Esta mudança de momento de dipolo permanente pode ser relacionada, na interação dipolo-dipolo, com as medidas de deslocamento solvatocrômico por:⁸⁹

$$\left| \Delta \vec{\mu}_{gm} \right|^2 = hc \frac{\partial \nu}{\partial F} a^3 \quad (3.3)$$

Esta é conhecida como equação de *Lippert-Mataga*, na qual $\nu = \nu_{Abs} - \nu_{Em}$ é a diferença entre o número de onda do pico máximo da absorção e de emissão de fluorescência (em cm^{-1}), $F(n, \xi) = \left[\frac{(\xi - 1)}{(2\xi + 1)} \right] - \left[\frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \right]$ é a função de polaridade de *Onsager*, onde ξ é a constante dielétrica e n o índice de refração do solvente usado, a é o radio da cavidade molecular, que é aproximada por uma esfera. O parâmetro $\frac{\partial \nu}{\partial F}$ é obtido do coeficiente angular do gráfico de ν em função de F para diferentes solventes de polaridades distintas.

3.4 Técnica de varredura-Z

Dentre as técnicas de medida de não linearidades ópticas, a varredura-Z se destaca devido à simplicidade e sensibilidade na determinação de não linearidades refrativas e absorcivas.^{63, 90} Esta técnica foi desenvolvida em 1989 por Sheik-Bahae e colaboradores.⁶³ Nesta seção fazemos uma descrição geral do aparato experimental e da fundamentação da técnica de varredura-Z, que foi utilizada nas medidas da seção de choque de absorção de dois fótons. O experimento de varredura-Z absorcivo baseia-se na medida da potência total transmitida por um material ao deslocar-se ao longo de um eixo Z. Neste eixo, um feixe laser com perfil espacial e temporal gaussiano é focalizado, fazendo com que o material seja submetido a diferentes níveis de intensidade, dependendo de sua posição Z. Assim, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada em função da posição da amostra.⁶³

Figura 3.3 – Diagrama esquemático da técnica de varredura-Z para a medida de não linearidades absorcivas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para uma não linearidade puramente absorciva, o laser induz um processo de absorção dependente da intensidade

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (3.4)$$

onde I é a intensidade do feixe laser, α_0 e β são os coeficientes de absorção linear e não linear, respectivamente, como visto anteriormente. No ponto focal, a intensidade do feixe é máxima, e para o caso de A2F, a transmitância do feixe é mínima. Então, ao se monitorar a mudança na transmitância do feixe a medida que a amostra é varrida ao longo do plano focal, gera-se uma curva de varredura-Z, conforme ilustra a Fig. 3.3. A taxa com que a intensidade varia é proporcional a intensidade ao quadrado:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I) = -\beta I^2 \quad (3.5)$$

Considerando uma amostra fina ($L < Z_0, Z_0 = kW_0^2/z^2$: comprimento de Rayleigh) e um feixe de perfil gaussiano de intensidade $I(Z, t, r)$, em que t e r descrevem o perfil temporal e espacial, respectivamente, e Z a posição do material. A solução genérica da Eq. (3.5) é dada por:

$$\frac{I_s(Z, t, r)}{I(Z, t, r)} = \frac{1}{I(Z, t, r)} \left[\frac{\alpha_0 e^{-\alpha_0 L}}{\frac{\alpha_0}{I(Z, t, r)} + \beta(1 - e^{-\alpha_0 L})} \right] \quad (3.6)$$

onde $I_s(Z, t, r)$ é a intensidade que sai da amostra. Considerando que a irradiação se dá com luz fora do espectro de absorção linear da amostra, ou seja, $\alpha_0 = 0$, a intensidade do feixe transmitido pela amostra irá depender apenas dos efeitos não lineares, então a Eq. (3.6) se reduz a:

$$I_s(Z, t, r) = \frac{I(Z, t, r)}{1 + \beta L I(Z, t, r)} \quad (3.7)$$

A transmitância da amostra em função da posição Z é obtida com a integração espacial e temporal da Eq. (3.7), o que resulta em (maiores detalhes são apresentados na referencia).⁶³

$$T(Z) = \sum_{m=0}^{\alpha} \frac{[-q_0(z, 0)L]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (3.8)$$

sendo $q_0(z, 0) = \frac{\beta I_0(t) L_{ef}}{(1+z^2/z_0^2)}$, L_{ef} o comprimento efetivo da amostra, z_0 o parâmetro de Rayleigh, z a posição da amostra e I_0 a intensidade do pulso no plano focal. Através do ajuste dos dados experimentais das curvas de Varredura-Z, usando a Eq. (3.8), pode-se obter o coeficiente de absorção não-linear por A2F, β . Usando-se uma expansão até $m=1$, pode-se obter bons valores na determinação de β . Contudo, a absorção é normalmente quantificada pela seção de choque de A2F, σ_{A2F} . Esta seção de choque σ_{A2F} pode ser obtida através da expressão (Eq. (2.15)),

$$\sigma_{A2F} = \frac{h\nu\beta}{N} \quad (3.9)$$

sendo N a concentração de espécies absorvedoras (moléculas/cm³) e $h\nu$ a energia do fóton. Então usando a β , determinado através da técnica de varredura-Z e substituindo na Eq. (3.9), pode-se determinar a seção de choque σ_{A2F} .

3.4.1 Aparato experimental da técnica varredura-Z

O aparato experimental de varredura-Z usado nas medidas não-lineares de A2F é constituído por um laser de Ti:safira da marca Clark-MXR, que emite pulsos em 775 nm amplificados, com largura temporal de 150 fs e taxa de repetição de 1 KHz. Para a obtenção do espectro da σ_{A2F} , o comprimento de onda da luz proveniente do laser de Ti:safira é utilizado para excitar um amplificador paramétrico (TOPAS-Quantronix), que gera radiação com características laser na faixa de 460 nm à 2200 nm (120 fs, 1 KHz).

Figura 3.4 – Diagrama representativo do aparato experimental da técnica de varredura-Z convencional utilizando pulsos de femtossegundos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os pulsos provenientes do TOPAS apresentam uma largura temporal em torno de 120 fs. A Fig. 3.4 ilustra o aparato experimental utilizado nas medidas de varredura-Z absorptiva. Após sair do TOPAS, o feixe passa por um sistema de espelhos dielétricos que separa o comprimento de onda desejado. Devido à amplificação e à geração de novas frequências, o modo transversal da radiação proveniente do TOPAS não é totalmente gaussiano (TEM₀₀). Por isso, esse feixe passa por um filtro espacial que elimina permite a obtenção de perfil espacial Gaussiano. Após a filtragem do modo, o feixe passa por um divisor, que direciona cerca de 10% para um fotodetector que serve como referência para compensar flutuações do laser e, conseqüentemente, aumentar a sensibilidade do aparato experimental. O restante do feixe é direcionado para o experimento de varredura-Z (VZ), que é constituído de uma lente convergente de distância focal $f = 11$ cm e de um sistema de translação de amostra controlado via *software* (elaborado em LabView 7.0). A detecção é feita por um fotodetector e seu sinal é direcionado para um amplificador síncrono (EGG-Princeton) e redirecionado para o mesmo *software* de controle da varredura.

3.5 Espalhamento hyper-Rayleigh com trem de pulsos

O espalhamento hyper Rayleigh (HRS) é um espalhamento incoerente do segundo harmônico a partir de um material isotrópico, ou seja, HRS é o equivalente não linear do espalhamento Rayleigh. O sistema é iluminado com fótons de frequência ω , enquanto são detectados fótons espalhados de frequência 2ω (ver Fig. 3.5). Normalmente, processos de geração de segundo harmônico não são permitidos em líquidos com simetria de inversão, no entanto, as flutuações locais podem provocar pequenas quantidades de espalhamento incoerente de segundo harmônico, graças a quebra do centro de simetria da solução por conta das flutuações da orientação. Este fenômeno óptico não linear foi reportado pela primeira vez em 1965, logo após o desenvolvimento de lasers de alta potência.

Figura 3.5 – Diagrama de energia característico do fenômeno de Hyper Rayleigh.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Mais recentemente, a técnica HRS tem sido usada com sucesso na caracterização da não linearidade das moléculas dipolares e multipolares na determinação da primeira hiperpolarizabilidade β . A técnica foi proposta por Clays e Persoons em 1991,⁹¹ sendo que nos anos seguintes ela recebeu excelentes contribuições destinadas a melhorar sua confiabilidade, onde destacamos Zyss e Ledoux em 1994,⁸⁴ Pauley em 1996,⁹² e Ostroverkhov em 2000.⁹³ Normalmente, na técnica clássica de HRS, o feixe de luz espalhado de intensidade $I_{2\omega}$ é analisado num ângulo de 90° , ou seja, o feixe de luz incidente de intensidade I_ω é propagado na direção **y**, e o espalhamento é detectado na direção **x** (ver Fig. 3.6).

Figura 3.6 – Esquema de um feixe de luz laser de intensidade I_{ω} incidindo numa amostra, onde a luz espalhada de intensidade $I_{2\omega}$ é detectado num ângulo de 90°.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A técnica de HRS oferece muitas vantagens em relação às técnicas convencionais para a determinação da hiperpolarizabilidade β como, por exemplo, nenhum campo elétrico é necessário como é usado na técnica EFISH (de *Electric Field Induced Second Harmonic generation*).⁹⁴⁻⁹⁵ O objetivo desta técnica é a medida da intensidade de luz incoerente espalhada no dobro de frequência $I_{2\omega}$, que é gerada por um feixe laser intenso I_{ω} interagindo com uma solução. A intensidade de luz espalhada é proporcional ao quadrado da luz incidente, sendo dada por:⁹⁶⁻⁹⁷

$$I(2\omega) = G \cdot \left(\sum_{i=1}^M N_i \beta_i^2 \right) \cdot I^2(\omega) \quad (3.10)$$

onde a somatória se estende em todos os tipos de moléculas que compõem a amostra, sendo N_i a densidade de centros espalhadores, β_i sua respectiva hiperpolarizabilidade, e G um fator instrumental que depende de parâmetros do feixe e montagem experimental. Considerando o caso que a amostra seja uma solução do tipo soluto+solvente, considerando o soluto o alvo de estudo, a Eq. (3.10) toma a forma

$$I(2\omega) = G \cdot \left(N_{\text{Solvente}} \beta_{\text{Solvente}}^2 + N_{\text{Soluto}} \beta_{\text{Soluto}}^2 \right) I^2(\omega) \quad (3.11)$$

Para calcular o valor de β do soluto, utilizamos como referência um valor de β conhecido, de uma molécula padrão.⁹⁸ Primeiramente realizamos medidas do espalhamento HRS para várias concentrações, tanto para o soluto padrão quanto para a molécula de interesse (este método é chamado de referência externa).⁹² É absolutamente importante manter as mesmas condições experimentais, de tal forma que o fator G se mantenha constante. A Eq. 3.8 é uma parábola, cujo coeficiente quadrático é $G \cdot (N_{\text{Solvente}} \beta_{\text{Solvente}}^2 + N_{\text{Solute}} \beta_{\text{Solute}}^2)$, como mostrado na Fig. 3.7a. Obtendo uma coleção de coeficientes quadráticos (QC) em função das concentrações tanto para a amostra padrão (p) quanto para a amostra interesse (x):

$$\begin{aligned} QC_{i,p} &= G \cdot (N_{\text{Solvente}} \beta_{\text{Solvente}}^2 + N_{i,p} \beta_p^2) \\ QC_{j,x} &= G \cdot (N_{\text{Solvente}} \beta_{\text{Solvente}}^2 + N_{j,x} \beta_x^2) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Aqui i e j representam uma dada concentração de soluto. Construindo um gráfico do $QC_{p/x}$ em função de $N_{p/x}$, resultando numa reta (ver Fig. 3.7b). Os coeficientes angulares dessa reta são obtidos por meio do ajuste:

$$\begin{aligned} A_p &= G \beta_p^2 \\ A_x &= G \beta_x^2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Uma vez que se conhece β_p da literatura, podemos determinar β_x por meio de:

$$\beta_x = \sqrt{\beta_p^2 \frac{A_x}{A_p}} \quad (3.14)$$

Figura 3.7 – Relação de $I_{2\omega}$ em função de I_ω para diferentes CQ (a), relação de CQ em função das concentrações N .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A molécula usada como padrão depende do comprimento de onda em que a medida é feita. Neste trabalho, como será visto posteriormente, o bombeio feito em 1064 nm, de tal forma que escolhemos a paranitoanilina (pNA) como amostra padrão. O pNA é uma molécula muito estável e tem valores da primeira hiperpolarizabilidade estabelecidos na literatura para diversos solventes e determinados por diversas técnicas.

3.5.1 Aparato experimental da técnica de Espalhamento hyper-Rayleigh com trem de pulsos

Para medir o HRS das moléculas de interesse deste trabalho, usamos uma extensão da técnica convencional, que envolve o uso de pulsos de picossegundos de um trem de pulsos⁹⁷. Para a realização das medidas de HRS com técnicas convencionais é necessário um mecanismo de controle da intensidade do laser incidente na amostra. Isto pode ser realizado, por exemplo, usando polarizador e lâmina de meia onda. Contudo, este recurso torna a medida demorada e susceptível a desalinhamentos que podem comprometer os resultados finais. Uma forma alternativa de se contornar este problema é usando um laser Nd:YAG *Q-Switched/mode-locked*. Esta variante consiste em aproveitar a variação de intensidade intrínseca, proporcionada pelo perfil do trem de pulsos gerado por este laser. Isto traz como benefício a eliminação do sistema mecânico de controle de intensidade, além de poupar tempo e da estabilidade no processo de medida.

O sistema experimental é composto por um laser de Nd:YAG *Q-switched/mode-locked* (Coherent, modelo Antares 76-S) operando no comprimento de onda de 1064 nm; os pulsos *mode-locked* são da ordem de 100 ps e os pulsos de *Q-switch* tem duração FWHM de aproximadamente 150 ns. O feixe de saída corresponde ao *mode-lock* modulado pela envoltória de *Q-switch*, formando um trem de pulso como ilustrado na Fig. 3.8. Cada envoltória de *Q-switch* contém cerca de 30 pulsos de 100 ps com diferentes intensidades, sendo o espaçamento temporal entre os pulsos *mode-lock* de 13 ns. A taxa de repetição do *Q-switch* pode ser controlada, variando de 3Hz a 1kHz. O perfil espacial do pulso na saída do laser é gaussiano, com diâmetro de 5mm. A montagem experimental é apresentada na Fig. 3.9. Como pode-se observar, a montagem experimental conta ainda com um obturador mecânico (Shutter) controlado por computador, cujo objetivo é bloquear o feixe do laser durante a determinação do sinal de fundo e depois de cada medida.

Figura 3.8 – Trem de pulso do laser Antares, usado na medida de HRS.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Além disso, dois polarizadores cruzados são utilizados para limitar a intensidade máxima do laser que excita a amostra. Um detector rápido de silício (PIN) de resolução temporal de 1ns é usado para captar a sinal de referencia I_{ω} .

Figura 3.9 – Montagem experimental usado na medida de HRS com trem de pulsos.

Fonte: Elaborada pelo autor

Um conjunto de lentes é usado para focalizar o feixe laser no ponto médio dentro de uma cubeta de sílica contendo a amostra. A luz espalhada no dobro da frequência (532 nm) é coletada a 90° da direção do feixe de excitação, evitando possíveis interferências do laser como o sinal medido. Visando melhorar a relação sinal-ruído, nosso sistema experimental usa um espelho esférico para coletar parte do sinal que é espalhada na direção oposta da fotomultiplicadora (PMT), Hamamatsu H5783p, cuja resolução temporal é de cerca de 1 ns. Entre a amostra e a PMT temos um telescópio, com o objetivo de colimar o feixe e focalizá-lo na PMT. Um filtro passa-banda estreito em 532 nm é colocado na entrada da PMT, impedindo a passagem de outros comprimentos de onda. O sinal coletado da PMT e da referência são ligados a um osciloscópio de 1GHz (Tektronix, modelo TDS 644c). O computador então executa um *software* de aquisição que controla tanto o osciloscópio como o obturador. O *software* coleta os dados durante certo período, realizando assim uma média. Em seguida, o programa adquire tanto a posição quanto o valor de intensidade dos picos tanto da referência quanto do sinal de HRS, relacionando o pico de um com o do outro. Para cada concentração da amostra, um conjunto de 10 medidas independentes é realizado.

4 Nonlinearidades de segunda ordem: Primeira hiperpolarizabilidade

4.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes ao espalhamento Hiper Rayleigh para as moléculas que pertencem ao grupo CN. Para os outros grupos de moléculas não foi possível fazer medidas de espalhamento Hiper Rayleigh, uma vez que estas absorvem e fluorescem na região do 532 nm, que é exatamente o comprimento de onda do espalhamento incoerente gerado, levando a valores superestimados da primeira hiperpolarizabilidade. No início apresentaremos a caracterização linear deste grupo de moléculas, onde mostraremos cálculos teóricos usando DFT, com o objetivo de fortalecer nosso estudo. Além disso, apresentaremos medidas solvatocrômicas feitas para estas moléculas, com a finalidade de obter a diferença de momento de dipolo permanente entre o primeiro estado excitado e estado fundamental, parâmetro importante na interpretação dos resultados do espalhamento hiper Rayleigh. Por último, analisaremos os resultados obtidos por meio da técnica de hiper-Rayleigh para a primeira hiperpolarizabilidade.

4.2 Caracterização linear: Moléculas do grupo CN

A Fig. 4.1 retrata os espectros de absorção (a) e fluorescência (b) para as moléculas, dipolar (**CN-1**, linha solida), quadrupolar (**CN-2**, circulos) e octopolar (**CN-3**, quadrados). Todas as moléculas apresentam uma banda intensa de absorção próxima a região ultravioleta-visível (Fig. 4.1 a), com uma absortividade molar na ordem de $10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. É interessante notar que a molécula quadrupolar (**CN-2**) apresenta a mais alta absortividade molar ($3.6 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e um significativo deslocamento para o vermelho do espectro, indicando uma forte deslocalização eletrônica ao longo da molécula. Ao analisarmos um coeficiente de mérito para a absorção linear (CM), definido pela razão entre a absortividade molar e o peso molecular, observa-se que este é ainda maior para **CN-2** (molécula quadrupolar); $\text{CM} = 4.28 \times 10^1 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ para a molécula dipolar **CN-1**, $6.53 \times 10^1 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ para a quadrupolar **CN-2** e $4.24 \times 10^1 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ para a octopolar **CN-3**. Este fato sugere que o acoplamento eletrônico entre os ramos é mais forte na molécula **CN-2**, que exibe um efeito cooperativo.^{33,39}

Figura 4.1 – Absortividade molar (a) e fluorescência normalizada do grupo CN (b).
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Fig. 4.1 (b), apresentamos os espectros de fluorescência das moléculas do grupo **CN**. Pode ser notado que todas as moléculas possuem uma banda larga de emissão na região do visível, de 470 nm até 620 nm. Os espectros de fluorescência das moléculas **CN-1** e **CN-3** são muito semelhantes, tendo sido observado um leve deslocamento para o vermelho da molécula **CN-2** em comparação com as moléculas **CN-1** e **CN-3**. Todas as moléculas apresentam uma eficiência quântica de fluorescência menor que 4%, a qual foi determinada usando a metodologia apresentada na seção 3.2, onde usamos como amostra de referência a Fluoresceína, cuja eficiência quântica de fluorescência é de $(\Phi_f^{\text{ref}} = 91\%)$.⁹⁹ Além disso, como se vê na Fig. 4 (a), a molécula **CN-2** exibe um ombro localizado em 375 nm, indicando a presença de outro estado excitado. Neste contexto, para compreender melhor a estrutura eletrônica e o efeito de multi-ramificação sobre nossas moléculas, foram realizado cálculos de química quântica via teoria do funcional da densidade (do inglês: *Density Functional of Theory*-DFT). Vale a pena destacar, que este estudo teórico só foi possível devido à colaboração do Prof. Dr Daniel Luiz da Silva da Universidade Federal de São Carlos (Araras SP), que realizou todos os cálculos teóricos. Este método de modelagem é amplamente usado para investigar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas em estado sólido.

Baseado neste método foi possível calcular a geometria de equilíbrio molecular e transições via absorção de um fóton. Todos os cálculos foram realizados em vácuo e também levando em consideração o solvente usado (clorofórmio), através do emprego do modelo polarizável contínuo (do inglês: *Polarizable Continuum Model*-PCM)¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ Os resultados fornecidos pelos cálculos DFT são apresentados na Tabela 4.1. De acordo com os cálculos teóricos, as

mais baixas bandas de energia observadas nos espectros de absorção estão relacionadas com uma transição do tipo transferência de carga do núcleo (grupo dador) ao ramo (grupo aceitador) na molécula **CN-1**, enquanto que para as moléculas **CN-2** e **CN-3** identificamos uma separação da banda de menor energia em duas transições de transferência de carga não degeneradas e quase degeneradas.

Tabela 4.1 – Resultados dos cálculos teóricos do DFT para seis transições eletrônicas de energias mais baixa das moléculas **CN-1**, **CN-2** e **CN-3** em vácuo e em clorofórmio (Método de solvatação – PCM).

Molécula	Estado	Em Vácuo			Estado	Em Clorofórmio		
		Energia (eV)	Energia (nm)	Força do oscilador		Energia (eV)	Energia (nm)	Força do oscilador
CN-1	1	3.05	406	1.04	1	2.88	430	1.22
	2	3.81	325	0.02	2	3.84	323	0.03
	3	4.11	302	0.16	3	4.13	300	0.19
	4	4.20	295	0.00	4	4.24	292	0.11
	5	4.33	286	0.12	5	4.33	286	0.01
	6	4.34	286	0.02	6	4.37	284	0.01
CN-2	1	2.86	433.5	1.25	1	2.70	459.2	1.39
	2	3.37	367.9	0.57	2	3.24	382.6	0.70
	3	3.80	326.3	0.01	3	3.84	322.9	0.01
	4	4.12	300.9	0.05	4	4.07	304.6	0.14
	5	4.13	300.2	0.00	5	4.22	293.8	0.28
	6	4.17	297.3	0.11	6	4.37	284	0.01
CN-3	1	2.90	427.5	1.21	1	2.78	446.0	1.47
	2	2.92	424.6	0.99	2	2.79	444.4	1.19
	3	3.72	333.3	0.00	3	3.57	347.3	0.01
	4	3.79	327.1	0.01	4	3.81	325.4	0.02
	5	4.07	304.6	0.01	5	4.08	303.9	0.24
	6	4.07	304.6	0.00	6	4.09	303.1	0.40

Fonte: Elaborada pelo autor

Estes resultados podem ser interpretados a luz do modelo de éxciton de Frenkel (Fig. 4.2), no qual se prevê que a banda de energia mais baixa para a molécula contendo dois ramos (**CN-2**) resulta da separação do primeiro estado excitado da molécula dipolar (**CN-1**) em dois estados excitados separados por $2V$, onde V é um parâmetro de acoplamento eletrônico entre os ramos. Usando o método de decomposição gaussiana, foi possível obter a separação de energia entre o pico e o ombro no espectro de absorção da molécula **CN-2**, obtendo-se um valor de $V_{\text{exp}} = 160 \text{ meV}$. Este valor indica que a separação é simétrica com respeito ao

primeiro estado excitado da molécula dipolar (**CN-1**), como predito pelo modelo de éxciton de Frenkel. No espectro experimental, a diferença de energia entre o pico da banda de menor energia para as moléculas **CN-1** e **CN-2** é aproximadamente de 140 meV. Para molécula de **CN-3** (três ramos), o modelo de Frenkel prevê que o primeiro estado excitado é degenerado, isto é, os estados excitados S_1 e S_2 tem a mesma energia.²⁹ Estes resultados são suportados pelos cálculos teóricos de DFT (ver Tabela 4.1).

Figura 4.2 – Diagrama representativo para o modelo éxciton de Frenkel, enfatizando no efeito de separação observado em moléculas multi-ramificadas. V é o acoplamento eletrônico entre os ramos na molécula.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nos resultados obtidos via DFT, usamos o método de decomposição Gaussiana para distinguir os estados eletrônicos responsáveis pela banda de menor energia, e calculamos os momentos de dipolo de transição ($\vec{\mu}_{gm}$) por meio de:¹⁰⁵⁻¹⁰⁶

$$|\vec{\mu}_{gm}|^2 = \frac{3 \times 10^3 \ln(10) hc}{(2\pi)^3 N_A \omega_{gm}} \frac{n^2}{L^2} \int \varepsilon(\omega) d\omega \quad (4.1)$$

na qual h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, ω_{gm} é a frequência de transição, ε a absorvidade molar e N_A é o número de Avogadro. O parâmetro introduzido que leva em conta o efeito do meio onde se encontra a molécula é o fator de campo local de Onsager

$L = 3n^2/(2n^2 + 1)$, com $n = 1.46$ para o clorofórmio a 20°C. Os momentos de dipolos de transição para as mais baixa energia de transição calculadas usando a Eq. 4.1 podem ser encontrados na Tabela 4.2, como também outros parâmetros fotofísicos relevantes.

Tabela 4.2 – Parâmetros fotofísicos das moléculas do grupo CN (em clorofórmio)

Moléculas	$\lambda_{\max}^{abs}$ (nm)	$\epsilon_{gf}^{\max}$ ($M^{-1}cm^{-1}$)	$\bar{\mu}_{01}$ (D)	$\bar{\mu}_{02}$ (D)	$\Delta\bar{\mu}_{01}$ (D)	β_{HRS} ($10^{-28} cm^5/esu$)	$\lambda_{\max}^{em}$ (nm)	Φ_f (%)	Vol ($\text{\AA}^3$)
CN-1	420	1.6×10^4	5.4	-	9.5	2.0 ± 0.4	514	1.60	526.998
CN-2	450	3.6×10^4	6.5	6.0	11.8	9.0 ± 2.0	521	3.87	696.218
CN-3	443	3.3×10^4	5.6	5.2	12.5	3.0 ± 1.0	512	3.45	863.841

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 Medidas solvatocrômicas

A dinâmica da primeira hiperpolarizabilidade β está diretamente relacionada ao número de elétrons π e ao comprimento da conjugação da molécula. Estes parâmetros podem ser quantificados pelo momento de dipolo de transição ($\bar{\mu}_{gm}$) e também pela separação das cargas induzidas pelos grupos doadores e aceptores de elétrons, o que está intimamente relacionado com a diferença entre os momentos de dipolo permanente do primeiro estado excitado e do estado fundamental. Neste contexto, para quantificar a extensão da deslocalização eletrônica nestas moléculas, realizamos medidas de deslocamento solvatocrômico Stokes, como descrito na seção 3.3, para encontrar a diferença de momento de dipolo permanente entre o estado excitado e estado fundamental ($\Delta\vec{\mu}_{gm}$). Usamos a equação

$$\text{Lippert-Mataga} \left(\left| \Delta\vec{\mu}_{gm} \right|^2 = \frac{3}{4\pi} hc \frac{\partial \nu}{\partial F} Vol \right), \text{ onde } F \text{ é a função de polaridade de Onsager, como}$$

foi definida na seção 3.3, e Vol é o volume da cavidade esférica efetiva ocupada pela molécula dentro do meio dielétrico. Vários solventes e misturas destes (com diferentes polaridades) foram usados para os compostos; no total foram cinco solventes (Tolueno, Tolueno/Clorofórmio (50/50%), Clorofórmio, Diclorometano e Acetona). Na Fig. 4.3a, apresentamos o resultado das medidas obtidas do deslocamento Stokes como função do parâmetro de polaridade de Onsager $F(n, \xi)$. Na Fig. 4.3b ilustramos os espectros de absorção e fluorescência da molécula **CN-3** nos diferentes solventes usados.

Figura 4.3 – (a) Medidas de deslocamento solvatocrômico Stokes (ν) como função do parâmetro de polaridade de Onsager ($F(n, \xi)$) para as moléculas do grupo CN (CN-1 (Quadrados), CN-2 (Diamantes) e CN-3 (Triângulos)) em diferentes solventes (Tolueno, Tolueno/Clorofórmio (50/50%), Clorofórmio, Diclorometano e Acetona). (b) medidas solvatocrômicas para a molécula CN-3, onde ilustramos o incremento do deslocamento Stokes com o incremento da polaridade do solvente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar na Fig. 4.3 um aumento do deslocamento Stokes com a polaridade do solvente, e o caráter polar do estado excitado é claramente revelado. Estes resultados indicam que existe uma grande redistribuição de carga no estado excitado em comparação ao estado fundamental; por exemplo, o valor absoluto do momento de dipolo permanente do estado excitado μ_{11} (primeiro estado excitado) é muito maior que o momento de dipolo permanente do estado fundamental μ_{00} .

Do gráfico da Fig. 4.3, determinamos $\frac{\partial \nu_{CN-1}}{\partial F} = (3.6 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$,

$\frac{\partial \nu_{CN-2}}{\partial F} = (3.6 \pm 0.9) \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\frac{\partial \nu_{CN-3}}{\partial F} = (3.8 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para as moléculas **CN-1**, **CN-2**

e **CN-3**, respectivamente. Usando estes valores junto com os valores determinados pelo modelo *PCM* do volume hidrodinâmico ocupado pela molécula (ver tabela 4.2), é possível encontrar $|\Delta \vec{\mu}_{01}^{CN-1}| = 9.8 \pm 0.8D$, $|\Delta \vec{\mu}_{01}^{CN-2}| = 11.8 \pm 2.4D$ e $|\Delta \vec{\mu}_{01}^{CN-3}| = 12.5 \pm 0.9D$, para as moléculas **CN-1**, **CN-2** e **CN-3**, respectivamente.

4.4 Primeira hiperpolarizabilidade

Na Fig. 4.4 encontramos um sinal experimental típico do espalhamento hiper-Rayleigh para as três moléculas do grupo **CN** dissolvidas em clorofórmio. Na inserção da Fig. 4.4 é possível observar que a intensidade do sinal da primeira hiperpolarizabilidade ($I(2\omega)/I^2(\omega)$) aumenta linearmente com a concentração. A primeira hiperpolarizabilidade pode ser calculada tomando a razão entre o coeficiente angular do gráfico inserido na Fig. 4.4, para a molécula estudada e para a molécula de referência, como visto na seção 3.5 para o método de referência externa (Eq. 3.14). Em nosso trabalho foi usado como amostra de referência a paranitoanilina (pNA) dissolvida em clorofórmio ($\beta_{\text{pNA}}=17.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ at 1064 nm).⁹⁷,

107

Os valores para a primeira hiperpolarizabilidade β para as moléculas do grupo **CN**, podem ser encontradas na Tabela 4.2, sendo $200 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$, $920 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ and $320 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ para as moléculas **CN-1**, **CN-2** e **CN-3**, respectivamente.

Figura 4.3 – (a) Sinais experimentais de espalhamento hiper Rayleigh para a molécula (a) dipolar (CN-1), (b) quadrupolar (CN-2) e (c) octupolar (CN-3) dissolvidas em clorofórmio. As linhas sólidas mostram o sinal de dependência polinomial de segunda ordem para cada concentração. As inserções mostram a dependência linear entre o sinal da hiperpolarizabilidade ($I(2\omega) / I^2(\omega)$) e as concentrações para as moléculas correspondentes. O intervalo de concentrações foi de 1017 para 1018 moléculas/ cm^3 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, existe um engrandecimento em β quando a estrutura é mudada de dipolar para quadrupolar, sendo $\beta \sim 4.6$ vezes maior para a molécula **CN-2** que para a molécula **CN-1**.

Entretanto, o valor de β para a molécula **CN-3** é menor do que para a molécula de **CN-2**. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que a estrutura de três ramos **CN-3** (octopolar) apresenta um maior grau de simetria, diminuindo a sua hiperpolarizabilidade de primeira ordem.¹⁰⁸ É importante mencionar que a hiperpolarizabilidade de primeira ordem é um parâmetro físico apresentado em moléculas não centrossimétricas, em que a simetria dos estados eletrônicos não é bem definida.¹⁰⁹

Correlacionando as magnitudes de β das moléculas **CN-1** com a **CN-3**, observa-se um aumento de 1.6 vezes para o composto **CN-3**. Para explicar este resultado, empregamos a descrição estática da hiperpolarizabilidade de primeira ordem usando um modelo de dois níveis (seção 2.3.2), pois na molécula **CN-3** os dois primeiros estados excitados são degenerados. De acordo com a Eq. 2.43, a hiperpolarizabilidade de primeira ordem é proporcional a:

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) \propto \frac{\omega_{01}^2}{(\omega_{01}^2 - 4\omega^2)(\omega_{01}^2 - \omega^2)} |\Delta\vec{\mu}_{01}| |\vec{\mu}_{01}|^2 \quad (4.2)$$

Lembrando que $\vec{\mu}_{01}$ é o momento de dipolo de transição entre o estado singlete fundamental (S_0) e o primeiro estado excitado com caráter de transferência de carga (CT), $\Delta\vec{\mu}_{01} = \vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{00}$ é a diferença de momento de dipolo permanente entre os estados fundamental e primeiro estado excitado (CT), e ω_{01} é a frequência eletrônica de transição dos estados fundamental e o primeiro estado excitado (CT). Usando os parâmetros exibidos na Tabela 4.2, encontramos que a razão da hiperpolarizabilidade de primeira ordem entre as moléculas **CN-3** e **CN-1** é, $\frac{\beta_{CN-3}}{\beta_{CN-1}} = 1.8$, o qual está em boa concordância com o experimental que é $\frac{\beta_{CN-3}}{\beta_{CN-1}} = 1.6$. Este resultado sugere que apenas um estado degenerado na molécula de **CN-3** contribui de forma eficaz para o sinal de hiperpolarizabilidade de primeira ordem.

Por outro lado, para comparar os resultados entre as moléculas **CN-2** e **CN-1**, é necessário utilizar a abordagem do modelo de três níveis, pois na molécula **CN-2** a banda de mais baixa energia está associada a dois estados excitados não degenerados, como foi previamente mencionado na Seção 4.2. De acordo com a Eq. 2.44, o modelo de três níveis de energia fornece que a hiperpolarizabilidade de primeira ordem é proporcional a:

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) \propto \frac{\omega_{01}^4}{(\omega_{01}^2 - 4\omega^2)(\omega_{01}^2 - \omega^2)} \left[\frac{|\Delta\vec{\mu}_1||\vec{\mu}_{01}|^2}{(\omega_{01})^2} + \frac{|\Delta\vec{\mu}_2||\vec{\mu}_{02}|^2}{(\omega_{02})^2} + 2 \frac{|\vec{\mu}_{01}||\vec{\mu}_{12}||\vec{\mu}_{02}|}{(\omega_{01})(\omega_{02})} \right] \quad (4.3)$$

na qual $\Delta\vec{\mu}_2 = \vec{\mu}_{22} - \vec{\mu}_{00}$ é a diferença de momento de dipolo permanente entre o estado fundamental e o segundo estado excitado, e $\vec{\mu}_{12}$ é o momento de dipolo de transição entre o primeiro e segundo estado excitado. $\Delta\vec{\mu}_2$ pode ser obtido por meio de medidas de deslocamento solvatocrômico, similarmente ao parâmetro $\Delta\vec{\mu}_{01}$ e, adicionalmente, $\vec{\mu}_{12}$ pode ser obtido de medidas experimentais de absorção de dois fótons, que são discutidos no próximo capítulo. Executamos esses cálculos e obtivemos $\Delta\vec{\mu}_2 = 9 D$ e $\vec{\mu}_{12} = 14.5 D$. Substituindo os valores na Eq. 4.3 encontramos que $\frac{\beta_2}{\beta_1} = 6.8$, no qual é 45% maior do que a obtida experimentalmente ($\frac{\beta_2}{\beta_1} = 4.6$). De fato, na Eq. 4.3, o termo de interferência introduzido (última parte da Eq. 4.3) considera que os ângulos entre os momentos de dipolo são nulos, proporcionando um resultado superestimado para β . No entanto, sabemos que os ângulos em moléculas ramificadas são diferentes de zero, especialmente aqueles entre os dois primeiros estados excitados.¹¹⁰⁻¹¹¹ Portanto, podemos concluir que, de fato, os dois estados excitados de menor energia e o acoplamento eletrônico entre os ramos contribuem fortemente para a hiperpolarizabilidade de primeira ordem na molécula **CN-2**.

5 Nonlinearidades de terceira ordem: absorção de dois fótons

5.1 Introdução

O foco deste capítulo é a determinação do espectro de absorção de dois fótons. Primeiramente apresentaremos a respectiva caracterização linear das moléculas dos grupos **CNS**, **2CN** e **CNO₂**. Discutiremos ainda os resultados teóricos obtidos por meio de cálculos DFT. Na última parte do capítulo, dedicada exclusivamente a caracterização do processo de absorção de dois fótons, apresentaremos os espectros não lineares, que serão interpretados com a ajuda dos resultados teóricos usando DFT e ainda fazendo uso do modelo SOS apresentado na seção 2.2.

5.2 Caracterização linear: moléculas dos grupo 2CN, CNS e CNO₂

Na Fig. 5.1 são apresentados os espectros de absorção (a,c) e fluorescência (b,d) para as moléculas dipolares (**2CN-1**, **CNO₂-1** e **CNS-1**, linhas solidas), quadrupolares (**2CN-2** e **CNO₂-2**, círculos) e a octopolar (**2CN-3**, quadrados). Todas as moléculas apresentam uma banda intensa de absorção na região do ultravioleta-visível (Fig. 5.1 a,c), com uma absortividade molar na ordem de $10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Similarmente ao que foi visto na Seção 4.2 para a molécula quadrupolar **CN-2**, as moléculas quadrupolares **2CN-2** e **CNO₂-2** apresentam as mais altas absortividades molares e um significativo deslocamento para o vermelho do espectro, indicando uma forte deslocalização eletrônica ao longo de suas estruturas, quando comparadas com as moléculas de seu mesmo grupo com diferente geometria. Analisando o coeficiente de mérito (CM), lembrando que este é definido como absortividade molar dividido pelo peso molecular, este é ainda maior para as moléculas quadrupolares, igualmente ao observado para as moléculas do grupo **CN**. Para o grupo **2CN** os valores encontrados para o CM foram de; $\text{CM} = 4.01 \times 10^1 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ para a molécula dipolar **2CN-1**, $7.61 \times 10^1 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ para a quadrupolar **2CN-2** e $3.9 \times 10^1 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ para a octopolar **CN-3**. Para o grupo **CNO₂** os valores obtidos do CM foram de $\text{CM} = 3.60 \times 10^1 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ para a molécula dipolar **CNO₂-1**, $4.10 \times 10^1 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ para a quadrupolar **CNO₂-2**. Novamente, podemos inferir que o acoplamento eletrônico entre os ramos é mais forte nas moléculas quadrupolares (**2CN-2** e **CNO₂-2**), que exibem um efeito cooperativo entre os ramos.^{33,39} Ainda, na Fig. 5.1 c apresentamos os espectros de absorção da única molécula do grupo **CNS**, bem como da

molécula dipolar **CNS-1**. Esta apresenta uma banda de absorção centrada em 450 nm, ressaltando sua alta absortividade molar quando comparada com moléculas de outros grupos.

Figura 5.1 – Absortividade molar (a,c) e fluorescência normalizada (b,d) dos grupo 2CN, CNS e CNO₂.
Fonte: Elaborada pelo autor

Os espectros de fluorescência para todas as moléculas são mostrados na Fig. 5.1(b, d) para excitação em 450 nm. Podemos notar que todas as moléculas possuem uma banda larga de emissão na região do visível, de 500 nm até 720 nm. Os espectros de fluorescência das moléculas do grupo **2CN** são muito semelhantes, sendo válido o mesmo para as moléculas do grupo **CNO₂**. Há ainda um leve deslocamento para o vermelho no espectro da molécula **2CNS-1** em comparação com as moléculas do grupo **CNO₂**. Focando novamente nas moléculas quadrupolares, observamos na Fig. 5 (a, c) que estas exibem um ombro localizado em 455 nm para a molécula **2CN-2** e 410 nm para a molécula **CNO₂-2**, indicando a existência de outro estado excitado.

Para compreender melhor a estrutura eletrônica e o efeito da multi-ramificação sobre as propriedades ópticas das moléculas estudadas, realizamos cálculos de química quântica via teoria do funcional da densidade (do inglês: *Density Functional of Theory*-DFT), igualmente ao que foi feito nas moléculas do grupo CN no capítulo anterior. Foram calculadas a geometria molecular de equilíbrio e as transições via absorção de um fóton, além de cálculos para transições de dois fótons, que serão apresentados na próxima seção. Todos os cálculos foram realizados em vácuo e levando em conta o solvente usado (clorofórmio), empregando o modelo polarizável contínuo PCM. Os resultados fornecidos pelos cálculos DFT são mostrados na Tabela 5.1. De acordo com os cálculos teóricos, a mais baixa banda de energia observada nos espectros de absorção está relacionada com uma transição de transferência de carga do núcleo (grupo dador) ao ramo (grupo aceitador) na molécula **2CN-1**, **CNO₂-1** e **CNS-1**, enquanto que para as moléculas quadrupolares **2CN-2** e **CNO₂-2** foram identificadas uma separação das bandas de menor energia em duas transições não degeneradas de transferência de carga, e para a molécula octopolar **2CN-3** foi observado transições de transferência de carga quase degeneradas. Da mesma forma ao que foi apresentando no capítulo anterior (seção 4.2), estes resultados podem ser interpretados por meio do modelo de éxciton de Frenkel (Fig. 4.2), que prevê que a banda de energia mais baixa para as moléculas que contem dois ramos (**2CN-2** e **CNO₂-2**) resulta de uma separação do primeiro estado excitado das moléculas dipolares (**2CN-1** e **CNO₂-1**), em dois estados excitados separados por $2V$, onde V é um parâmetro de acoplamento eletrônico entre os ramos.

Tabela 5.2 – Resultados dos cálculos teóricos do DFT para seis transições eletrônicas com energias mais baixas das moléculas **2CN-1**, **2CN-2**, **2CN-3**, **CNO₂-1**, **CNO₂-2** e **CNS-1** em vácuo e em clorofórmio (Método de solvatação –PCM).

Molécula	Estado	Em Vácuo			Estado	Em Clorofórmio		
		Energia (eV)	Energia (nm)	Força do oscilador		Energia (eV)	Energia (nm)	Força do oscilador
2CN-1	1	2.69	461	1.53	1	2.45	506	1.74
	2	3.71	334	0.13	2	3.57	347	0.25
	3	3.74	331	0.16	3	3.75	331	0.02
	4	4.04	307	0.17	4	4.04	307	0.21
	5	4.13	300	0.08	5	4.09	303	0.11
	6	4.28	290	0.01	6	4.24	292	0.01
2CN-2	1	2.54	488	2.63	1	2.36	525	2.79
	2	2.95	420	0.16	2	2.75	451	0.20
	3	3.62	343	0.02	3	3.45	359	0.33
	4	3.65	340	0.61	4	3.59	345	0.24
	5	3.72	333	0.13	5	3.78	328	0.01
	6	4.12	301	0.10	6	4.08	304	0.14
2CN-3	1	2.60	477	2.49	1	2.40	517	2.43
	2	2.61	475	1.34	2	2.40	517	1.80
	3	3.19	389	0.10	3	2.90	428	0.25
	4	3.58	346	0.65	4	3.42	363	0.81
	5	3.60	344	0.22	5	3.43	361	0.21
	6	3.61	343	0.03	6	3.47	357	0.07
CNO₂-1	1	2.89	429	1.22	1	2.68	463	1.40
	2	3.63	342	0.00	2	3.57	347	0.03
	3	3.79	327	0.02	3	3.66	339	0.00
	4	3.86	321	0.01	4	3.85	322	0.02
	5	4.14	299	0.15	5	4.02	308	0.01
	6	4.18	297	0.07	6	4.03	308	0.19
CNO₂-2	1	2.74	453	1.55	1	2.56	484	1,75
	2	3.22	385	0.58	2	3.02	411	0,64
	3	3.63	342	0.00	3	3.63	342	0,12
	4	3.63	342	0.00	4	3.66	339	0,00
	5	3.81	325	0.01	5	3.67	338	0,05
	6	3.91	317	0.24	6	3.73	332	0,01
CNS-1	1	2.90	428	1.32	1	2.72	456	1.48
	2	3.82	325	0.02	2	3.85	322	0.05
	3	3.92	316	0.03	3	3.88	320	0.04
	4	3.98	312	0.07	4	3.97	312	0.04
	5	4.11	302	0.15	5	4.16	298	0.17
	6	4.30	288	0.01	6	4.28	290	0.03

Fonte: Elaborada pelo autor

Para a molécula de três ramos **2CN-3** (octopolar), o modelo de Frenkel prevê que o primeiro estado excitado é degenerado, como pode ser corroborado pelos cálculos teóricos de DFT apresentados na Tabela 5.1.

5.3 Espectroscopia por absorção de dois fótons: caracterização espectral e cálculos teóricos

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos com a técnica de varredura-Z para a determinação do espectro de A2F do conjunto das nove moléculas estudadas neste trabalho. Para a determinação dos espectros de A2F empregamos a metodologia da técnica de varredura-Z descrita na seção 3.4. Para seu correspondente comprimento de onda, as seções de choque por A2F são obtidas diretamente do ajuste das curvas de varredura-Z, como pode ser observado na Fig. 5.2, onde apresentamos uma curva experimental para a amostra **CNO₂-1** obtida em 960 nm. Nesta figura os círculos descrevem a transmitância do material em função da posição da amostra em relação ao foco da lente. A linha solida nesta figura representa o ajuste obtido pela Eq. 3.8.

Figura 5.2 – Curva de varredura-Z para a amostra CNO₂-1 em 960nm.
Fonte: Elaborada pelo autor

A partir do ajuste de curvas de varredura-Z semelhantes a mostrada na Fig. 5.2 é possível determinar o coeficiente de absorção de dois fótons e, por meio deste a seção de choque de

A2F para cada comprimento de onda. Para a construção do espectro de A2F são feitas medidas com um intervalo de 10 nm.

Inicialmente serão analisados os espectros de A2F para as moléculas pertencentes ao grupo CN, os quais são apresentados na Fig. 5.3. Nesta figura os círculos representam a seção de choque de A2F obtida através da técnica de varredura-Z, enquanto a linha preta representa a seção de choque de A1F. Para a melhor compreensão dos resultados experimentais, utilizamos um modelo baseado na soma de estados (SOS), como descrito na seção 2.2.3. Este ajuste é representado pela linha vermelha na Fig. 5.3. Utilizando as posições das bandas e das suas respectivas larguras de linhas, obtidas através da decomposição gaussiana do espectro de absorção linear, foi proposto um diagrama de quatro níveis de energia para interpretar o espectro de A2F. A Fig. 5.4 mostra o diagrama de níveis de energia utilizado para modelar o espectro de A2F. Segundo a metodologia descrita nas referências,^{89,105} a seção de choque de A2F pode ser descrita no sistema cgs como:

$$\sigma_{g \rightarrow n}^{(2PA)}(\omega) = \frac{2}{5} \frac{(2\pi)^5}{(nhc)^2} L^4 \left\{ \left| \vec{\mu}_{0n} \right|^2 \left| \Delta \vec{\mu}_{0n} \right|^2 + R(\omega) \left| \vec{\mu}_{01} \right|^2 \left| \vec{\mu}_{1n} \right|^2 \right. \\ \left. + 2R(\omega) \frac{(\omega_{01} - \omega)}{\omega} \left| \vec{\mu}_{01} \right| \left| \vec{\mu}_{1n} \right| \left| \vec{\mu}_{0n} \right| \left| \Delta \vec{\mu}_{0n} \right| \right\} g_{g \rightarrow n}(2\omega) \quad (5.1)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, $L^4 = 3n^2/(2n^2 + 1)$ é o fator de campo local de Onsager, introduzido para levar em conta o efeito do meio, com $n=1.49$ (índice de refração) para o clorofórmio. $\Delta \vec{\mu}_{0n}$ representa a diferença entre os momentos de dipolo no estado excitado ($\vec{\mu}_{11}$) e o estado fundamental $\vec{\mu}_{00}$. $\vec{\mu}_{1n}$ representa o momento de dipolo de transição entre estados excitados, que pode ser de $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ ou $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$.

Figura 5.3 – Espectro de absorção linear (curva sólida em preto), seção de choque de A2F (círculos pretos) para as moléculas pertencentes ao grupo CN ((a) dipolar CN-1, (b) quadrupolar CN-2 e (c) octopolar CN-3). A linha sólida vermelha representa o ajuste do espectro de A2F usando o modelo SOS, enquanto a linha azul representa o espectro teórico usando os resultados de DFT.

Fonte: Elaborada pelo autor

$R(\omega) = \omega^2 / [(\omega_{01} - \omega) + \Gamma_{01}^2(\omega)]$ é o fator de engrandecimento ressonante. $g_{g \rightarrow n}(2\omega)$ representa a função de forma de linha do estado excitado. Neste ajuste usamos a função Gaussiana dada por:

$$g_{g \rightarrow n}^{(2\omega)} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{gn}/2}{(\omega_{gn} - 2\omega)^2 + (\Gamma_{gn}/2)^2} \quad (5.2)$$

onde Γ é a constante de amortecimento, descrito como a largura a meia altura, que foi obtido do espectro de absorção linear através do método de decomposição Gaussiana. O terceiro

termo da Eq. 5.1 $2R(\omega) \frac{(\omega_{01} - \omega)}{\omega} \left| \vec{\mu}_{01} \right| \left| \vec{\mu}_{1n} \right| \left| \vec{\mu}_{0n} \right| \left| \vec{\Delta\mu}_{0n} \right|$ é chamado de termo de interferência.

Figura 5.4 –Diagrama de quatro níveis para o ajuste via modelo de soma de estados dos espectros de A2F.

Fonte: Elaborada pelo autor

Quando os dois primeiros estados excitados estão longe um do outro, como geralmente ocorre na maioria das moléculas, o termo de interferência pode ser desprezado. Este termo somente será levado em consideração para as moléculas quadrupolares, já que estas apresentam dois estados significativamente próximos.

Tabela 5.2 – Resultados dos cálculos teóricos via DFT para três transições eletrônicas com energias mais baixadas moléculas dos grupos **2CN**, **CNO₂**, **CN** e **CNS** em vácuo e em clorofórmio. Γ_{0n} representa a largura a meia altura da transição e A2F Prob. a probabilidade de transição via A2F.

Molécula	Estado	Em Vácuo			Γ_{0n} (eV)	Em Clorofórmio		
		Energia (nm)	A2F Prob. (u.a.)	σ_{2PA} (GM)		Energia (nm)	A2F Prob. (u.a.)	σ_{2PA} (GM)
2CN-1	1	461	1.04E+05	124	0.4462	506	2.27E+05	224
	2	334	6.21E+04	140	0.4462	347	4.04E+05	846
	3	331	8.52E+04	196	0.4462	331	3.83E+04	88
2CN-2	1	488	2.47E+04	37	0.3157	525	1.04E+05	135
	2	420	5.41E+05	516	0.6683	451	8.61E+05	714
	3	343	1.19E+06	4573	0.25	359	1.60E+06	5584
2CN-3	1	477	7.80E+04	62	0.6239	517	2.25E+05	152
	2	475	1.02E+05	82	0.6239	517	2.96E+05	200
	3	389	6.14E+05	734	0.6239	428	8.02E+05	793
CNO₂-1	1	429	6.73E+04	100	0.4113	463	1.68E+05	215
	2	342	1.21E+02	0	0.4113	347	1.09E+05	248
	3	327	2.32E+04	59	0.4113	339	2.53E+03	6
CNO₂-2	1	453	2.25E+04	46	0.2689	484	5.03E+04	90
	2	385	2.48E+05	352	0.5353	411	5.62E+05	702
	3	342	3.74E+00	0	0.25	342	1.75E+04	68
CNS-1	1	428	2.31E+04	37	0.3881	456	4.85E+04	68
	2	325	2.91E+02	1	0.3881	322	1.31E+05	367
	3	316	4.68E+04	136	0.3881	320	9.62E+04	274
CN-1	1	406	2.58E+04	42	0.4191	430	5.13E+04	74
	2	325	2.17E+02	1	0.4191	323	5.07E+02	1
	3	302	4.12E+03	12	0.4191	300	8.34E+03	25
CN-2	1	434	1.23E+04	29	0.2545	459	2.35E+04	49
	2	368	1.05E+05	135	0.6488	383	2.04E+05	242
	3	326	3.84E+01	0	0.25	323	1.03E+02	0
CN-3	1	428	2.70E+04	46	0.3657	446	5.02E+04	78
	2	425	2.89E+04	49	0.3657	444	5.67E+04	98
	3	333	1.94E+05	538	0.3657	347	3.87E+05	989

Fonte: Elaborada pelo autor

O momento de dipolo de transição $\vec{\mu}_{01}$ (em Debye) foi avaliado diretamente do espectro de absortividade molar usando a Eq. 4.1.

Para obter uma análise mais completa a respeito do processo de A2F, foram realizados cálculos usando a teoria DFT. Estes resultados são apresentados na Tabela 5.2. Com o objetivo de fazer uma melhor representação dos resultados teóricos obtidos por meio da DFT, construímos um gráfico que representa o espectro de A2F. Isto foi feito levando em conta a largura de linha e os valores para a seção de A2F, considerando uma função Gaussiana (Eq. 5.2), que é representado por meio da linha azul nas Figs. 5.3, 5.5 e 5.6.

Focando na Fig.5.3, podemos observar que os espectros experimentais de A2F das moléculas do grupo **CN** (círculos) apresentam um efeito de engrandecimento ressonante, que ocorre quando a frequência de excitação se aproxima da banda de absorção linear. Além disso, podem ser observadas duas bandas permitidas por A2F para a molécula quadrupolar **CN-2** centrada em 902 nm e 790 nm, e para a molécula octopolar **CN-3** centradas em 880 nm e 718 nm. Apenas uma banda permitida por A2F foi observada para a molécula dipolar **CN-1** centrada em 850 nm.

As regras de seleção por paridade para o processo de A1F e A2F são antagônicas para moléculas centrossimétricas, como foi discutido na seção 2.2.4. No entanto, em moléculas não centrossimétricas como as moléculas estudadas aqui, essas regras podem ser relaxadas, de tal forma que estados eletrônicos possam ser acessados por ambos os processos. Isto pode ser visto na Fig. 5.3, que mostra que para as moléculas **CN-1** e **CN-2** os estados são acessados pelos dois processos (A1F e A2F). Não obstante, para a molécula **CN-3** observamos que a banda centrada em 718 nm é permitida por A2F e não permitida por A1F, respeitando as regras de seleção de paridade, ao contrário disto, a banda centrado em 880 nm é acessada por ambos processos (A1F e A2F).

Assim como nos resultados experimentais, os cálculos teóricos por meio de DFT apontaram também que as regras de seleção por paridade para os compostos **CN-1** e **CN-2** são relaxadas. Além disso, pode-se observar que para estas moléculas há uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais das seções de A2F, sendo mais semelhante para a molécula **CN-2**.

Figura 5.5 – Espectro de absorção linear (curva sólida em preto) e seção de choque de A2F (círculos pretos) para as moléculas pertencentes ao grupo 2CN ((a) dipolar 2CN-1, (b) quadrupolar 2CN-2 e (c) octopolar 2CN-3). A linha sólida vermelha é o ajuste do espectro de A2F usando o modelo SOS, enquanto a linha azul representa o espectro teórico usando os resultados de DFT.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para a molécula **CN-3** é muito interessante notar que os resultados teóricos confirmam a existência do estado escuro, como é chamado ao estado que é permitido por A2F e não permitido por A1F (centrado na banda 718 nm).

Outro fato interessante a ser notado é a análise da variação do valor da seção de choque de pico, σ_{Max}^{A2F} , com a mudança nas geometrias. Para o grupo **CN** podemos ver que existe um aumento significativo no valor de σ_{Max}^{A2F} quando se altera a geometria de dipolar para quadrupolar, não existindo um aumento muito significativo quando a geometria é alterada para octopolar. Este resultado concorda satisfatoriamente com os obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade, apresentados no capítulo anterior. Portanto, novamente podemos concluir que, de fato, o acoplamento eletrônico entre os ramos contribuem fortemente para a seção de choque por A2F na molécula quadrupolar **CN-2**, não sendo, porém, este acoplamento eletrônico relevante para provocar um engrandecimento na não linearidade de terceira ordem (seção de choque por A2F) na molécula octopolar **CN-3**. Além disso, tais resultados são sustentados pelo estudo teórico feito por DFT (linha azul).

Na Fig. 5.5 observamos espectros similares ao da Fig. 5.3, neste caso para moléculas que pertencem ao grupo **2CN**. É observado que o espectro experimental de A2F (círculos) também apresenta um efeito de engrandecimento ressonante quando a frequência de excitação se aproxima da banda de absorção linear. Podemos notar a existência de duas bandas permitidas por A2F para a molécula quadrupolar **2CN-2** centradas em 1080 nm e 970 nm. Somente uma banda permitida por A2F é observada para a molécula dipolar **CN-1**, centrada em 990 nm, e em 1000 nm para a molécula octopolar **2CN-3**. Na Fig. 5.5 observamos ainda que as regras de seleção por paridade são relaxadas para todas as moléculas. Os cálculos teóricos por meio de DFT confirmam que as regras de seleção por paridade para este compostos são relaxadas.

Uma consequência interessante em ressaltar na Fig. 5.5 é que para estas moléculas os valores de picos das seções de choque teóricos e experimentais apresentam uma excelente concordância, sendo mais próximos para as moléculas **2CN-2** e **2CN-3**.

Analisando como varia o valor da seção de choque de pico σ_{Max}^{A2F} com a mudança da geometria das moléculas, é observado neste grupo **2CN** que existe um aumento muito significativo no valor de σ_{Max}^{A2F} quando se altera a geometria de dipolar para quadrupolar, existindo um engrandecimento de quase três vezes no valor de σ_{Max}^{A2F} . Contudo, quando comparamos a mudança de geometria de dipolar para octopolar não há um aumento significativo, sendo os valores de σ_{Max}^{A2F} praticamente os mesmos para ambas as moléculas.

Novamente, obtemos um resultado para as moléculas do grupo **2CN** que converge com os resultados anteriores, obtidos para o grupo **CN**, no qual o acoplamento eletrônico entre os ramos contribue fortemente na seção de choque de A2F para a molécula quadrupolar **2CN-2**, não existindo este fenômeno para a molécula octopolar **2CN-3**, como também aponta o estudo teórico feito por DFT.

Finalmente, na Fig. 5.6 apresentamos os espectros de A2F para as moléculas do grupo **CNO₂** e **CNS**. Novamente observamos a presença do efeito de engrandecimento ressonante para todas as moléculas do grupo **CNO₂** e **CNS**. Vemos também a existência de duas bandas de menor energia permitidas por A2F para a molécula quadrupolar **CNO₂-2**, centradas em 974 nm e 856 nm, e 900 nm e 672 nm para a molécula dipolar **CNS-1**. Somente uma banda permitida por A2F é observada para a molécula dipolar **CNO₂-1** centrada em 900 nm. As regras de seleção por paridade são relaxadas para todas as moléculas, efeito confirmado pelos cálculos teóricos por meio de DFT (linha azul).

Figura 5.6 – Espectro de absorção linear (curva sólida em preto) e de seção de choque de A2F (círculos pretos) para as moléculas pertencentes ao grupo CNO2 e CNS ((a) dipolar CNO2-1, (b) quadrupolar CNO2-2 e (c) dipolar CNS-3).. A linha sólida vermelha representa o ajuste teórico do espectro de A2F obtido usando o modelo SOS, enquanto a linha azul representa o espectro teórico usando os resultados de DFT.

Fonte: Elaborada pelo autor

Um fato relevante em ressaltar na Fig. 5.6 é a excelente concordância entre os valores teóricos e experimentais para a seção de choque por A2F na molécula dipolar **CNO₂-1**, prevalecendo a proporção entre os valores de pico de A2F entre os estados observados (experimental e

teórico) para as moléculas **CNO₂-2** e **CNS-1**. Quando se altera a geometria de dipolar para quadrupolar no grupo **CNO₂**, podemos observar que isto leva a um aumento na σ_{Max}^{A2F} por um fator de dois, reiterando o forte acoplamento eletrônico entre os ramos para a molécula quadrupolar.

Um aspecto interessante que se pode analisar é a influência dos grupos **CN**, **2CN**, **CNO₂** e **CNS** nas simetrias. Primeiramente vamos a correlacionar as moléculas dipolares; no total foram estudadas quatro moléculas dipolares (**CN-1**, **2CN-1**, **CNO₂-1** e **CNS-1**), sendo que o grupo que mais influenciou de maneira positiva o processo de A2F foi o grupo **2CN**, seguido dos grupos **CNO₂** e **CNS**. O grupo **CN** foi o que menos teve influência. Para as três moléculas quadrupolares (**CN-2**, **2CN-2** e **CNO₂-2**), o grupo que mais teve influência foi o **2CN**, seguido pelo grupo **CNO₂**, sendo o grupo **CN** o de menor influência. Por último, correlacionando às duas moléculas octopolares estudadas (**CN-3** e **2CN-3**), novamente o grupo que mais influenciou foi o **2CN**.

De maneira geral, observamos que todas as moléculas apresentam espectro de absorção de dois fótons bem definido, onde se observa claramente que o estado de menor energia de todas as moléculas é acessado por ambos os processos; absorção de um e dois fótons. Além disso, o comportamento para as seções de choque de A2F está em acordo com o observado para a primeira hiperpolarizabilidade (Capítulo anterior), ou seja, moléculas com geometria dipolar apresentam um excelente acoplamento eletrônico entre seus ramos que contribuem de forma eficaz para intensificar as propriedades ópticas não lineares. Tais resultados foram ainda suportados por cálculos teóricos usando o modelo de soma de estado e a teoria do funcional densidade.

6 Considerações Finais

Por meio do uso da técnica de espalhamento hiper Rayleigh, reportamos o efeito de multi-ramificação na dinâmica da hiperpolarizabilidade de primeira ordem para moléculas com simetria dipolar, quadrupolar e octopolar pertencentes ao grupo **CN**. Os resultados experimentais mostraram que a molécula quadrupolar (**CN-2**) apresentou um efeito maior (4.6 vezes) na hiperpolarizabilidade do que a molécula dipolar de seu mesmo grupo, seguido pela molécula octopolar **CN-3** (1.6 vezes maior do que a dipolar). Os resultados foram interpretados pelo modelo de éxciton de Frenkel, que explica o efeito de *splitting* observado nas moléculas multi-ramificadas. Adicionalmente, para corroborar esse modelo, o *splitting* das bandas de menor energia em duas transições por transferência de carga não degenerada e quase-degenerada foram confirmadas para as moléculas quadrupolares e octopolares por meio de cálculos de química quântica baseados (DFT).

Utilizando a técnica de varredura-Z com pulsos ultracurtos, foi possível determinar os espectro da seção de choque de absorção de dois fótons para moléculas com geometria dipolar, quadrupolar e octopolar com diferentes grupos funcionais (**2CN**, **CN**, **CNO₂** e **CNS**). Por meio do uso da teoria semi-clássica, utilizando o modelo de soma de estados, foi possível descrever os espectros de absorção de dois fótons através de um modelo de quatro níveis de energia. De forma análoga com o que foi feito para as moléculas do grupo **CN**, o *splitting* observado nas moléculas dos grupos **2CN** e **CNO₂** pôde ser explicado por meio do modelo de éxciton de Frenkel. Ademais, todas as interpretações foram ainda corroboradas por cálculos de química quântica baseados em DFT. A partir dos resultados de A2F pudemos observar que todas as moléculas apresentaram o efeito de engrandecimento ressonante da não linearidade. Outra característica geral observada foi o aumento dos valores da seção de choque por A2F nas moléculas quadrupolares quando comparadas com as dipolares, dentro de um mesmo grupo. Este tipo de engrandecimento não foi observado comparando moléculas com geometria dipolar e octopolar. Tais resultados concordam com os obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade para as moléculas do grupo **CN**. Portanto, estes resultados nos levam a concluir que o acoplamento eletrônico entre os ramos das moléculas contribuem fortemente para a seção de choque de A2F nas moléculas quadrupolares, não sendo relevantes para provocar efeito significativo nas moléculas octopolares, interpretação esta sustentado pelo estudo teórico feito por DFT.

Como perspectivas para a continuação deste trabalho, inicialmente nos pretendemos investigar a influência do estado de polarização do pulso ultracurto sobre a relação entre a estrutura molecular e as propriedades ópticas não-lineares dos compostos. Além disso, será estudado a dinâmica de estado excitado por meio da fluorescência resolvida no tempo e absorção transiente de estado excitado.

REFERÊNCIAS

- 1 YOUNG, M.; FORNARIS, Y. T. **Óptica e lasers**. São Paulo: EDUSP, 1998.
- 2 YOUNG, H. D.; DORANTES, F. V. **Fundamentos de óptica y física moderna**. New York: McGraw-Hill, 1971.
- 3 HECHT, E. **Optics**. 3th ed. New York: Pearson, 2012.
- 4 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3th ed. Burlington: Elsevier Science, 2008.
- 5 BALDWIN, G. C. **An introduction to nonlinear optics**. New York: Plenum Press, 2011.
- 6 FRANKEN, P. A.; WEINREICH, G.; PETERS, C. W.; HILL, A. E. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n.4, p. 118-&, 1961.
- 7 MAZUMDAR, S.; GUO, F. Observation of 3 resonances in the 3rd-harmonic generation spectrum of conjugated polymers - evidence for the 4-level essential states model. **Journal of Chemical Physics**, v. 100, n.2, p. 1665-1672, 1994.
- 8 WARREN, W. S.; RABITZ, H.; DAHLEH, M. Coherent control of quantum dynamics - the dream is alive. **Science**, v. 259, n.5101, p. 1581-1589, 1993.
- 9 GASPARD, P.; BURGHARDT, I. Emergence of classical periodic orbits and chaos in intramolecular and dissociation dynamic. In: _____ **Chemical reactions and their control on the femtosecond time scale XXth solvay conference on chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1997. p. 491-581.
- 10 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. **Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers**. New York: Wiley, 1991.
- 11 ZYSS, J.; KELLEY, P.; LIAO, P. F. **Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices**. San Diego: Elsevier Science, 2013.
- 12 NALWA, H. S.; MIYATA, S. **Nonlinear optics of organic molecules and polymers**. Philadelphia: Taylor & Francis, 1996.
- 13 HERNANDEZ, F. E.; BELFIELD, K. D.; COHANOSCHI, I.; BALU, M.; SCHAFER, K. J. Three- and four-photon absorption of a multiphoton absorbing fluorescent probe. **Applied Optics**, v. 43, n.28, p. 5394-5398, 2004.

14 JHA, P. C.; DAS, M.; RAMASESHA, S. Two-photon absorption cross sections of trans-stilbene, and 7,8-disubstituted stilbenes in different molecular conformations: A model exact study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n.30, p. 6279-6285, 2004.

15 GÖPPERT-MAYER, M. About elementary events with two quantal jumps. **Annals of Physics**, v. 5, p. 273-294, 1931.

16 MASTERS, B. R. **Proximity of theory and practice, Göttingen 1920's**: appendix 2. Disponível em: <http://quantum-history.mpiwg-berlin.mpg.de/news/workshops/hq3/hq3_talks/21_masters_appendix.pdf>. Acesso em: 13 set. 2016.

17 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon excitation in CAF2 - EU2+. **Physical Review Letters**, v. 7, n.6, p. 229-&, 1961.

18. PEREZ-ARJONA, E. R.; VALCARCEL, D.; ROLDAN, E. Two-photon absorption,. **Revista Mexicana de Fisica**, v. 49, p. 91-100, 2004.

19 HONIG, J. Theoretical studies of two-photon absorption processes. ii. model calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 47, p. 3698-3703, 1967.

20 QI, F. J.; LI, Y.; GUO, H. C.; YANG, H.; GONG, Q. H. Wavy lines in two-photon photopolymerization microfabrication. **Optics Express**, v. 12, n.20, p. 4725-4730, 2004.

21 SUN, H. B.; KAWATA, S. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication. **Nmr - 3d Analysis - Photopolymerization**, v. 170, p. 169-273, 2004.

22 ZIPFEL, W. R.; WILLIAMS, R. M.; WEBB, W. W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences. **Nature Biotechnology**, v. 21, n.11, p. 1368-1376, 2003.

23 DROBIZHEV, M.; MAKAROV, N. S.; TILLO, S. E.; HUGHES, T. E.; REBANE, A. Two-photon absorption properties of fluorescent proteins. **Nature Methods**, v. 8, n.5, p. 393-399, 2011.

24 FISHER, W. G.; PARTRIDGE, W. P.; DEES, C.; WACHTER, E. A. Simultaneous two-photon activation of type-I photodynamic therapy agents. **Photochemistry and Photobiology**, v. 66, n.2, p. 141-155, 1997.

25 GAO, L.; FEI, J. B.; ZHAO, J.; LI, H.; CUI, Y.; LI, J. B. Hypocrellin-loaded gold nanocages with high two-photon efficiency for photothermal/photodynamic cancer therapy in vitro. **Acs Nano**, v. 6, n.9, p. 8030-8040, 2012.

26 BARZOUKAS, M.; BLANCHARD-DESCE, M. Molecular engineering of push-pull dipolar and quadrupolar molecules for two-photon absorption: A multivalence-bond states approach. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n.10, p. 3951-3959, 2000.

- 27 ZOJER, E.; BELJONNE, D.; KOGEJ, T.; VOGEL, H.; MARDER, S. R.; PERRY, J. W.; BREDAS, J. L. Tuning the two-photon absorption response of quadrupolar organic molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n.9, p. 3646-3658, 2002.
- 28 ZOJER, E.; BELJONNE, D.; PACHER, P.; BREDAS, J. L. Two-photon absorption in quadrupolar pi-conjugated molecules: Influence of the nature of the conjugated bridge and the donor-acceptor separation. **Chemistry-a European Journal**, v. 10, n.11, p. 2668-2680, 2004.
- 29 BELJONNE, D.; WENSELEERS, W.; ZOJER, E.; SHUAI, Z. G.; VOGEL, H.; POND, S. J. K.; PERRY, J. W.; MARDER, S. R.; BREDAS, J. L. Role of dimensionality on the two-photon absorption response of conjugated molecules: The case of octupolar compounds. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n.9, p. 631-641, 2002.
- 30 HROBARIK, P.; HROBARIKOVA, V.; SIGMUNDOVA, I.; ZAHRADNIK, P.; FAKIS, M.; POLYZOS, I.; PERSEPHONIS, P. Benzothiazoles with tunable electron-withdrawing strength and reverse polarity: a route to triphenylamine-based chromophores with enhanced two-photon absorption. **Journal of Organic Chemistry**, v. 76, n.21, p. 8726-8736, 2011.
- 31 KATAN, C.; TERENCEZIANI, F.; MONGIN, O.; WERTS, M. H. V.; PORRES, L.; PONS, T.; MERTZ, J.; TRETIK, S.; BLANCHARD-DESCE, M. Effects of (multi)branching of dipolar chromophores on photophysical properties and two-photon absorption. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n.13, p. 3024-3037, 2005.
- 32 LEE, W. H.; LEE, H.; KIM, J. A.; CHOI, J. H.; CHO, M. H.; JEON, S. J.; CHO, B. R. Two-photon absorption and nonlinear optical properties of octupolar molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n.43, p. 10658-10667, 2001.
- 33 DROBIZHEV, M.; KAROTKI, A.; DZENIS, Y.; REBANE, A.; SUO, Z. Y.; SPANGLER, C. W. Strong cooperative enhancement of two-photon absorption in dendrimers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n.31, p. 7540-7543, 2003.
- 34 GENSCHE, T.; HOFKENS, J.; HEIRMAN, A.; TSUDA, K.; VERHEIJEN, W.; VOSCH, T.; CHRIST, T.; BASCHE, T.; MULLEN, K.; DE SCHRYVER, F. C. Fluorescence detection from single dendrimers with multiple chromophores. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 38, n.24, p. 3752-3756, 1999.
- 35 MA, H.; JEN, A. K. Y. Functional dendrimers for nonlinear optics. **Advanced Materials**, v. 13, n.15, p. 1201-+, 2001.
- 36 OKUNO, Y.; YOKOYAMA, S.; MASHIKO, S. Interaction between monomeric units of donor-acceptor-functionalized azobenzene dendrimers: Effects on macroscopic configuration and first hyperpolarizability. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n.11, p. 2163-2169, 2001.
- 37 TSIMINIS, G.; RIBIERRE, J. C.; RUSECKAS, A.; BARCENA, H. S.; RICHARDS, G. J.; TURNBULL, G. A.; BURN, P. L.; SAMUEL, I. D. W. Two-photon absorption and lasing in first-generation bisfluorene dendrimers. **Advanced Materials**, v. 20, n.10, p. 1940-+, 2008.

- 38 VARNAVSKI, O.; YAN, X. Z.; MONGIN, O.; BLANCHARD-DESCE, M.; GOODSON, T. Strongly interacting organic conjugated dendrimers with enhanced two-photon absorption. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n.1, p. 149-162, 2007.
- 39 CHUNG, S. J.; KIM, K. S.; LIN, T. H.; HE, G. S.; SWIATKIEWICZ, J.; PRASAD, P. N. Cooperative enhancement of two-photon absorption in multi-branched structures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n.49, p. 10741-10745, 1999.
- 40 JIANG, Y. H.; WANG, Y. C.; YANG, J. B.; HUA, J. L.; WANG, B.; QIAN, S. Q.; TIAN, H. Synthesis, two-photon absorption, and optical power limiting of new linear and hyperbranched conjugated polyynes based on bithiazole and triphenylamine. **Journal of Polymer Science Part A: polymer chemistry**, v. 49, n.8, p. 1830-1839, 2011.
- 41 MACAK, P.; LUO, Y.; NORMAN, P.; AGREN, H. Electronic and vibronic contributions to two-photon absorption of molecules with multi-branched structures. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n.17, p. 7055-7061, 2000.
- 42 SISSA, C.; PARTHASARATHY, V.; DROUIN-KUCMA, D.; WERTS, M. H. V.; BLANCHARD-DESCE, M.; TERENCEZIANI, F. The effectiveness of essential-state models in the description of optical properties of branched push-pull chromophores. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n.37, p. 11715-11727, 2010.
- 43 ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; STYRCZ, S.; LESZCZYNSKI, J. Solvent effects on conformationally induced enhancement of the two-photon absorption cross section of a pyridinium-N-phenolate betaine dye. a quantum chemical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n.16, p. 4032-4037, 2002.
- 44 ZYSS, J. Molecular engineering implications of rotational invariance in quadratic nonlinear optics - from dipolar to octupolar molecules and materials. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n.9, p. 6583-6599, 1993.
- 45 ZYSS, J.; LEDOUX, I. Nonlinear optics in multipolar media - theory and experiments. **Chemical Reviews**, v. 94, n.1, p. 77-105, 1994.
- 46 VIVAS, M. G.; SILVA, D. L.; DE BONI, L.; BRETONNIERE, Y.; ANDRAUD, C.; LAIBEDARBOUR, F.; MULATIER, J. C.; ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; CANUTO, S.; MENDONCA, C. R. Experimental and theoretical study on the one- and two-photon absorption properties of novel organic molecules based on Phenylacetylene and Azoaromatic Moieties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n.50, p. 14677-14688, 2012.
- 47 VIVAS, M. G.; SILVA, D. L.; MALINGE, J.; BOUJTITA, M.; ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; AGREN, H.; CANUTO, S.; DE BONI, L.; ISHOW, E.; MENDONCA, C. R. Molecular structure - optical property relationships for a series of non-centrosymmetric two-photon absorbing push-pull triarylamine molecules. **Scientific Reports**, v. 4, 2014.
- 48 HE, T. C.; LIM, Z. B.; MA, L.; LI, H. R.; RAJWAR, D.; YING, Y. J.; DI, Z. Y.; GRIMSDALE, A. C.; SUN, H. D. Large two-photon absorption of terpyridine-based quadrupolar derivatives: towards

their applications in optical limiting and biological imaging. **Chemistry-an Asian Journal**, v. 8, n.3, p. 564-571, 2013.

49 HAUSSLER, M.; QIN, A.; TANG, B. Z. Acetylenes with multiple triple bonds: A group of versatile A(n)-type building blocks for the construction of functional hyperbranched polymers. **Polymer**, v. 48, n.21, p. 6181-6204, 2007.

50 DROBIZHEV, M.; KAROTKI, A.; REBANE, A.; SPANGLER, C. W. Dendrimer molecules with record large two-photon absorption cross section. **Optics Letters**, v. 26, n.14, p. 1081-1083, 2001.

51 SAMOC, M.; MORRALL, J. P.; DALTON, G. T.; CIFUENTES, M. P.; HUMPHREY, M. G. Two-photon and three-photon absorption in an organometallic dendrimer. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n.5, p. 731-733, 2007.

52 VAN CLEUVENBERGEN, S.; ASSELBERGHS, I.; GARCIA-FRUTOS, E. M.; GOMEZ-LOR, B.; CLAYS, K.; PEREZ-MORENO, J. Dispersion overwhelms charge transfer in determining the magnitude of the first hyperpolarizability in triindole octupoles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n.22, p. 12312-12321, 2012.

53 CHEMLA, D. S. **Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals**. Orlando, Florida: Elsevier Science, 2012.

54 VERBIEST, T.; CLAYS, K.; RODRIGUEZ, V. **Second-order nonlinear optical characterization techniques: an introduction**. London: CRC Press, 2009.

55 FOWLES, G. R. **Introduction to modern optics**. 2nd ed. New York: Dover Publications, 1989.

56 DEGIORGIO, V.; FLYTZANIS, C.; FISICA, S. I. D. **Nonlinear optical materials: principles and applications**. Amsterdam: IOS Press, 1995.

57 ALICANTE, R. **Photoinduced modifications of the nonlinear optical response in liquid crystalline azopolymers**. Berlin. Heidelberg :Springer, 2012.

58 NEW, G. **Introduction to nonlinear optics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.

59 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: J. Wiley, 1984.

60 MASTERS, B. R. **Proximity of theory and practice, Göttingenm1920's: appendix 1**. Disponível em: <http://quantum-history.mpiwg-berlin.mpg.de/news/workshops/hq3/hq3_talks/21_masters_appendix.pdf>. Acesso em: 13 set. 2016.

61 GÖPPERT-MAYER M. About elementary events with two quantal jumps. **Annals of Physics**, v., p. 273-294, 1931.

62 BHAWALKAR, J. D.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials (vol 59, pg 1041, 1996). **Reports on Progress in Physics**, v. 60, n.6, p. 689-689, 1997.

63 SHEIKBAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T. H.; HAGAN, D. J.; VANSTRYLAND, E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n.4, p. 760-769, 1990.

64 LOUDON, R. **The Quantum theory of light**. 3th ed. New York: OUP Oxford, 2000.

65 HEISENBERG, W. **The physical principles of the quantum theory**. New York: Dover Publications, 1949.

66 DE BONI, L. **Não linearidades ópticas em azocompostos**. 2004. 150 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

67 DE BONI, L.; FONSECA, R. D.; CARDOSO, K. R. A.; GROVA, I.; AKCELRUD, L.; CORREA, D. S.; MENDONÇA, C. R. Characterization of two- and three- photon absorption of polyfluorene derivatives. **Journal of Polymer Science Part B: polymer physics**, v. 52, n.11, p. 747-754, 2014.

68 LIN, S. H. **Multiphoton spectroscopy of molecules**. Orlando Florida: Elsevier Science, 1984.

69 LIM, E. **Excited states**. New York: Academic Press, INC, 1977.

70 SAKURAI, J. J. **Modern quantum mechanics**. Boston: Pearson Education, 2006.

71 MONDAL, P. P.; DIASPRO, A. **Fundamentals of fluorescence microscopy: exploring life with light**. New York: Springer, 2013.

72 LAKOWICZ, J. R. **Topics in fluorescence spectroscopy: nonlinear and two-photon-induced fluorescence**. New York: Springer US, 2006.

73 EISBERG, R. M.; RESNICK, R. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles**. New York: Wiley, 1985.

74 SMITH, M. B. **Organic chemistry: an acid—base approach**. Oxford: Taylor & Francis, 2011.

75 DAVYDOV, B. L.; DERKACHELD; DUNINA, V. V.; ZHABOTIN.ME; ZOLIN, V. F.; KORENEVA, L. G.; SAMOKHIN, MA. Connection between charge transfer and laser second harmonic generation. **Jetp Letters-Ussr**, v. 12, n.1, p. 16-+, 1970.

76 OUDAR, J. L. Optical nonlinearities of conjugated molecules - stilbene derivatives and highly polar aromatic-compounds. **Journal of Chemical Physics**, v. 67, n.2, p. 446-457, 1977.

- 77 HORIE, K.; USHIKI, H.; WINNIK, F. M. **Molecular photonics: fundamentals and practical aspects**. New York: Wiley, 2008.
- 78 DEGIORGIO, V.; FLYTZANIS, C.; FISICA, S. I. D. **Nonlinear optical materials: principles and applications**. Varenna on Lake Como, Villa Monastero: IOS Press, 1995.
- 79 ANANTAWARASKUL, S.; AOKI, H.; BLUMEN, A.; GURTOVENKO, A. A.; HILLBORG, H.; ITO, S.; SCHÖNHERR, H.; SOARES, J. B. P.; VANCISO, G. J.; WOOD-ADAMS, P. M. **Polymer analysis/polymer theory**. Berlin: Springer, 2005.
- 80 OSTROVERKHOVA, O. **Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices: properties and applications**. Amsterdam: Elsevier Science, 2013.
- 81 CHEMLA, D. S.; ZYSS, J. **Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals**. Orlando, Florida: Academic Press, 1987.
- 82 SUZUKI, H.; SUKEGAWA, K. Evaluation of second-order hyperpolarizabilities for systems with low-energy double transitions by the three-level model. **Applied Physics Letters**, v. 51, n.6, p. 401-403, 1987.
- 83 SISSA, C. **Organic chromophores for advanced applications: models and spectroscopy**. 2010. 231p. Tese (Dottorato in Scienza e Tecnologia dei Materiali Innovativi) - Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Parma, Parma, 2010.
- 84 LEDOUX, I.; ZYSS, J. Nonlinear organic-molecules and materials for optoelectronic devices. **International Journal of Nonlinear Optical Physics**, v. 3, n.3, p. 287-316, 1994.
- 85 ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 6th ed. Oxford: Oxford University press, 1998.
- 86 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; GÓMEZ, M. C. M. **Principios de análisis instrumental**. 5th ed. Madrid: McGraw-Hill, 2000.
- 87 SOUZA, T. G. B. D. **Caracterização espectroscópica da dinâmica eletrônica em moléculas de porfirina**. 2015. 115p.. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 88 YARIV, A. **Quantum electronics**. New York: Wiley, 1967.
- 89 VIVAS, M. G.; KOECKELBERGHS, G.; MENDONÇA, C. R. Effect of Solvent-induced coil to helix conformational change on the two-photon absorption spectrum of Poly(3,6-phenanthrene). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n.50, p. 14708-14714, 2012.
- 90 SHEIKBAHAE, M.; SAID, A. A.; VANSTRYLAND, E. W. High-sensitivity, single-beam n² measurements. **Optics Letters**, v. 14, n.17, p. 955-957, 1989.

- 91 CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-rayleigh scattering in solution. **Review of Scientific Instruments**, v. 63, n.6, p. 3285-3289, 1992.
- 92 PAULEY, M. A.; GUAN, H. W.; WANG, C. H.; JEN, A. K. Y. Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n.20, p. 7821-7829, 1996.
- 93 OSTROVERKHOV, V.; OSTROVERKHOVA, O.; PETSCHKE, R. G.; SINGER, K. D.; SUKHOMLINOVA, L.; TWIEG, R. J.; WANG, S. X.; CHIEN, L. C. Optimization of the molecular hyperpolarizability for second harmonic generation in chiral media. **Chemical Physics**, v. 257, n.2-3, p. 263-274, 2000.
- 94 BOSSHARD, C.; KNOPFLE, G.; PRETRE, P.; GUNTER, P. 2nd-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced 2nd-harmonic generation and a solvatochromic method - a comparative-study. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n.4, p. 1594-1605, 1992.
- 95 BURLAND, D. M.; WALSH, C. A.; KAJZAR, F.; SENTEN, C. Comparison of hyperpolarizabilities obtained with different experimental methods and theoretical techniques. **Journal of the Optical Society of America B: optical physics**, v. 8, n.11, p. 2269-2281, 1991.
- 96 CLAYS, K.; HENDRICKX, E.; TRIEST, M.; PERSOONS, A. Second-order nonlinear optics in isotropic liquids: hyper-Rayleigh scattering in solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 67, p. 133-155, 1995.
- 97 FRANZEN, P. L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C. Hyper-Rayleigh scattering with picosecond pulse trains. **Applied Optics**, v. 47, n.10, p. 1443-1446, 2008.
- 98 HUYSKENS, F. L.; HUYSKENS, P. L.; PERSOONS, A. P. Solvent dependence of the first hyperpolarizability of p-nitroanilines: differences between nonspecific dipole-dipole interactions and solute-solvent H-bonds. **Journal of Chemical Physics**, v. 108, n.19, p. 8161-8171, 1998.
- 99 GOLLNICK, K.; FRANKEN, T.; FOU DA, M. F. R.; PAUR, H. R.; HELD, S. Merbromin (mercurochrome) and other xanthene dyes - quantum yields of triplet sensitizer generation and singlet oxygen formation in alcoholic solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: biology**, v. 12, n.1, p. 57-81, 1992.
- 100 ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. E. Perspective on "Inhomogeneous electron gas". **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 103, n.3-4, p. 259-262, 2000.doi:10.1007/s002149900030.
- 101 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n.4A, p. 1133-&, 1965.

- 102 PARR, R. G.; WEITAO, Y. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- 103 LUQUE, F. J.; LOPEZ, J. M.; OROZCO, M. Perspective on "Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects". **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 103, n.3-4, p. 343-345, 2000.doi:10.1007/s002499.
- 104 TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chemical Reviews**, v. 105, n.8, p. 2999-3093, 2005.
- 105 VIVAS, M. G.; NOGUEIRA, S. L.; SILVA, H. S.; NETO, N. M. B.; MARLETTA, A.; SEREIN-SPIRAU, F.; LOIS, S.; JARROSSON, T.; DE BONI, L.; SILVA, R. A.; MENDONCA, C. R. Linear and nonlinear optical properties of the Thiophene/Phenylene-Based Oligomer and Polymer. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n.44, p. 12687-12693, 2011.
- 106 VIVAS, M. G.; DIAZ, C.; ECHEVARRIA, L.; MENDONCA, C. R.; HERNANDEZ, F. E.; DE BONI, L. Two-photon circular-linear dichroism of perylene in solution: a theoretical-experimental study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n.9, p. 2742-2747, 2013.
- 107 FRANZEN, P. L.; ZILIO, S. C.; MACHADO, A. E. H.; MADURRO, J. M.; BRITO-MADURRO, A. G.; UENO, L. T.; SAMPAIO, R. N.; BARBOSA NETO, N. M. Experimental and theoretical investigation of first hyperpolarizability in aminophenols. **Journal of Molecular Structure**, v. 892, n.1-3, p. 254-260, 2008.
- 108 MAKAROV, N. S.; MUKHOPADHYAY, S.; YESUDAS, K.; BREDAS, J. L.; PERRY, J. W.; PRON, A.; KIVALA, M.; MULLEN, K. Impact of electronic coupling, symmetry, and planarization on one- and two-photon properties of triarylamine with one, two, or three diarylboryl acceptors. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n.15, p. 3781-3793, 2012.
- 109 SILVA, D. L.; FONSECA, R. D.; VIVAS, M. G.; ISHOW, E.; CANUTO, S.; MENDONCA, C. R.; DE BONI, L. Experimental and theoretical investigation of the first-order hyperpolarizability of a class of triarylamine derivatives. **Journal of Chemical Physics**, v. 142, n.6, 2015.
- 110 VIVAS, M. G.; SILVA, D. L.; DE BONI, L.; BRETONNIERE, Y.; ANDRAUD, C.; LAIBEDARBOUR, F.; MULATIER, J. C.; ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; CANUTO, S.; MENDONCA, C. R. Revealing the electronic and molecular structure of randomly oriented molecules by polarized two-photon spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n.10, p. 1753-1759, 2013.
- 111 CRONSTRAND, P.; LUO, Y.; AGREN, H. Effects of dipole alignment and channel interference on two-photon absorption cross sections of two-dimensional charge-transfer systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n.24, p. 11102-11106, 2002.

ANEXO A – Produção Bibliográfica

Artigos publicados em revistas indexadas

- J. DIPOLD, R.J.M.B. BATISTA, **R.D. FONSECA**, D.L. SILVA, G.L.C. MOURA, J.V. DOS ANJOS, A.M. SIMAS, L. DE BONI, C.R. MENDONCA. Synthesis and two-photon absorption spectrum of fluorenone-based molecules. **Chemical Physics Letters**, v.661, 143-150, 2016.
- L.M.G. ABEGÃO, **R.D. FONSECA**, F. A. SANTOS, G. B. SOUZA, A. L. B.S. BARREIROS, M. L. BARREIROS, M.A.R.C. ALENCAR, C.R. MENDONÇA, D. L. SILVA, L. DE BONI, J.J. RODRIGUES JR. Second- and third-order nonlinear optical properties of unsubstituted and mono-substituted chalcones. **Chemical Physics Letters** – v.648, p. 91–96, 2016.
- J.M.P. ALMEIDA, **R.D. FONSECA**, L. DE BONI, A.R.S. DINIZ, A. C. HERNANDES, P.H.D. FERREIRA, C.R. MENDONCA. Waveguides and nonlinear index of refraction of borate glass doped with transition metals **Optical Materials**, v.42, p.522-52,2015.
- D. L. SILVA, **R. D. FONSECA**, M. G. VIVAS, E. ISHOW, S. CANUTO, C. R. MENDONCA, L. DE BONI. Experimental and theoretical investigation of the first-order hyperpolarizability of a class of triarylamine derivatives. **Journal Chemical Physics**,v. 142, p.064312,2015.
- LEONARDO DE BONI, **RUBEN D. FONSECA**, KLEBER R. A. CARDOSO, ISABEL GROVA, LENI AKCELRUD, DANIEL S. CORREA, CLEBER R. MENDONÇA. Characterization of two- and three-photon absorption of Polyfluorene derivatives. **Journal of Polymer Science Part B: polymer physics**, v.52, p.747-754,2014.
- **R. D. FONSECA**, D. S. CORREA, E. C. PARIS, V. TRIBUZI, A. DEV, T. VOSS, P. H. B. AOKI, C. J. L. CONSTANTINO, C. R. MENDONCA. Fabrication of Zinc Oxide nanowires/polymer composites by two-photon polymerization. **Journal Polymer Science B**, v.52, p.333-337,2014.
- J.M.P. ALMEIDA, V. TRIBUZI, **R.D. FONSECA**, A.J.G. OTUKA, P.H.D. FERREIRA, V.R. MASTELARO, P. BRAJATO, A.C. HERNANDES, A. DEVA, T. VOSS, D.S. CORREA, C.R. MENDONCA. Femtosecond laser processing of glassy and polymeric matrices containing metals and semiconductor nanostructures. **Optical Materials**, v.35, p.2643–2648, 2013..

- V. TRIBUZI, **R.D. FONSCECA**, D.S. CORRÊA, C. R. MENDONÇA. Birefringent microstructures fabricated by two-photon polymerization containing an azopolymer. **Optical Materials Express**, v.1, p.21-26, 2013.