UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

MARCELO GONÇALVES VIVAS

Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π-conjugados

São Carlos
2011

MARCELO GONÇALVES VIVAS

Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π-conjugados

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 Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP, com dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Vivas, Marcelo Gonçalves
Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π-conjugados./Marcelo Gonçalves Vivas ; orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -- São Carlos, 2011.
177p.

Tese (Doutorado–Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de concentração:Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos,Universidade de São Paulo,2011.

1. Absorção de multi-fótons. 2. Materiais orgânicos. 3. Técnica de varredura-Z. 4. Espectroscopia não-linear. I. Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.

Esta tese é dedicada aos meus pais, Abelar de Campos Vivas e Maria de Fátima Oliveira Vivas, que com toda simplicidade me proporcionaram as duas coisas mais importantes na vida de um Homem: O amor e a educação!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, que nos momentos mais difíceis sempre me manteve no rumo certo;

Aos meus pais, Abelar de Campos Vivas e Maria de Fátima Oliveira Vivas, que me proporcionaram as duas coisas mais importantes na vida de um Homem: O amor e a educação! Pai e mãe, amo vocês!

Aos meus irmãos, Paulinelli, Pauliani e Renato, que sempre me deram carinho, amor incondicional e nunca me cobraram nada, a não ser um dia o retorno para casa. Amo incondicionalmente todos vocês!

À mulher da minha vida, Vanessa Moreira Giarola, pelo seu amor, carinho, companheirismo, amizade e apoio durante toda essa jornada. Essa tese também é sua gatinha! Te amo!

Ao professor Dr. Cleber Renato Mendonça, que além do caráter, brilhantismo e dedicação ímpares, é sinônimo da palavra ORIENTADOR! Muito obrigado por sua orientação acadêmica, amizade, paciência e por dividir comigo essa jornada. Aprendi muito nesses quase quatro anos! E espero aprender ainda mais!

Aos professores Dr. Sérgio Carlos Zílio e Dr. Lino Misoguti que sempre, de maneiras diferentes, contribuíram e muito para minha formação.

Ao pesquisador, Dr. Leonardo de Boni, que além de colega de trabalho tornou-se um amigo. Pela competência e por sempre dividir comigo toda a sua experiência, como físico experimental, sem em momento algum, negar aprendizado.

Aos amigos da república Nego teia: Nirton Cristi, Edson Fernandes, Alfredo, DJ J, Douglas e Aldo, por dividirem os bons e os maus momentos. Quantas histórias esse convívio nos proporcionou e ainda proporcionará. Foi um prazer fazer parte da vida de vocês.

Aos colegas de sala que se tornaram grandes amigos, Jonathas de Paula Siqueira, Paulo Henrique Dias Ferreira e Daniel Corrêa, que sempre tiveram a hombridade de dividirem comigo o conhecimento e várias histórias durante os momentos de lazer (ou laser: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

Aos demais colegas do grupo de fotônica e da USP: Daniel Luiz Silva, Erick Piovesan, Pablo, Emerson Barbano, André, Anderson, Ruben, Angelo, Mike, Luiz Borero, Washington, Juliana, Adriano Otuka, Gustavo, Vinícius, Marcão, que compartilharam comigo aprendizado e realizações.

Ao técnico do laboratório de Fotônica, André Romero, que sempre esteve disposto a ajudar e ensinar. Também se tornou um amigo ao longo desses anos.

Ao secretário do grupo de Fotônica, Daniel, pela disponibilidade em ajudar de forma rápida e eficiente.

A CAPES pelo suporte financeiro;

Por fim, a todos que, com seus conhecimentos, incentivos e críticas colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

“A mente que se abre a novas ideias jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein (1879-1955)

RESUMO

VIVAS, M. G. *Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π-conjugados*.2011.177p.Tese(Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos,2011.

Nesta tese estudamos a relação entre as propriedades de absorção de multi-fótons e a estrutura molecular de três classes distintas de compostos orgânicos π-conjugados: derivados de vitamina A, complexos de platina acetilada e compostos quirais. Materiais orgânicos emergiram nas últimas décadas como candidatos para aplicações em dispositivos fotônicos, principalmente aqueles envolvendo processos de absorção multifotônica, uma vez que suas propriedades podem ser facilmente otimizadas através de engenharia molecular. Devido às diferenças inerentes entre as estruturas químicas dos compostos aqui investigados, foi possível verificar individualmente a influência do comprimento de conjugação, da presença de grupos doadores e aceitadores de elétrons (estruturas *push-pull*), da planaridade molecular e de efeitos de comprimento de ligação sobre a seção de choque de absorção multifotônica. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de Varredura-Z convencional e com contínuo de luz branca, espectroscopia de fluorescência por absorção de multi-fótons e fluorescência resolvida no tempo. Para correlacionar as propriedades moleculares com os espectros não-lineares, foram utilizados cálculos de química quântica em conjunto com o modelo de soma de estados essenciais. Através desse modelo foi possível associar aspectos puramente moleculares, como o momento de dipolo de transição, o momento de dipolo estático, a força do oscilador e a largura de linha dos estados eletrônicos com a estrutura molecular dos cromóforos, visando futuras aplicações tecnológicas. Resultados de espectroscopia de absorção de dois fótons revelaram que os derivados da vitamina A, como o *trans*-β-apo-8-carotenal e *all-trans* β-caroteno, possuem magnitudes da seção de choque extremamente elevadas (~5000 GM), indicando-os como materiais promissores para armazenamento óptico 3D. Os complexos de platina acetilada apresentaram características impares para aplicações em dispositivos de limitação de potência óptica baseados em processos de absorção de dois e três fótons como, elevadas absortividades não-lineares, boa transparência óptica, baixo limiar de limitação, alto intervalo dinâmico e rápido tempo de resposta. Por fim, os compostos quirais abriram

possibilidades de explorar novos efeitos em óptica não-linear como, por exemplo, efeito de dipolo magnético e quadrupolo elétrico, apenas modificando o estado de polarização da luz.

Palavras chave: Absorção de multi-fótons. Materiais orgânicos. Técnica de varredura-Z. Espectroscopia não-linear.

ABSTRACT

VIVAS, M. G. *Structure-property relationship for multiphoton absorption process in π-conjugated organic compounds*.2011.177p.Tese(Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos,2011.

In this thesis we studied the relationship between the multi-photon absorption properties and the molecular structure of three distinct classes of π-conjugated organic compounds: derivatives of vitamin A, platinum acetylide complexes and chiral compounds. Organic materials have emerged as potential candidates for applications involving multiphoton absorption, since their properties can be changed through molecular engineering. Because of the inherent differences between the molecular structures of the compounds investigated here, it was possible to verify the influence of conjugation length, electron donor and acceptors groups (push-pull structures), molecular planarity and effects of bond length alternation on the multi-photon absorption cross-section. To investigate such properties, we have employed the conventional and white-light continuum femtosecond Z-scan technique and multi-photon and time-resolved fluorescence spectroscopy. We have also employed quantum chemical calculation and the essential sum-over-states approach to correlate the impact of molecular properties on the nonlinear spectra. It was possible to link pure molecular features such as transition dipole moment, static dipole moment, oscillator strength and states linewidth with the chromophores structures, aiming at future applications. The two-photon absorption spectroscopy results revealed that the derivatives of vitamin A, such as trans-β-apo-8-carotenal and all-trans β-carotene, present cross-sections values extremely high (~ 5000 GM), indicating them as promising materials for 3D optical storage. The platinum acetylide complexes can be applied in optical power limiting devices based on the two- and three-photon absorption process, since they present unique features, such as high nonlinearity, good optical transparency, low threshold limit, high dynamic range and fast response time. Finally, the chiral compounds opened up new possibilities to be explored in nonlinear optics, such as the effect of magnetic dipole and electric quadrupole, only manipulating the polarization state of the light.

Keywords: Multiphoton absorption. Organic materials. Z-scan technique. Nonlinear spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Resposta óptica de um limitador óptico ideal. A intensidade transmitida é de 100% quando a intensidade de bombeio é menor que o limiar. Acima deste valor, a intensidade transmitida permanece constante, limitando a intensidade transmitida. Fig. adaptada da ref. (18). 30

Figura 1.2 – (a) Limitação de potência óptica aplicada a sensores protetores para os olhos. (b) Arranjo representativo do dispositivo de limitação de potencia óptica. Fig. adaptada da ref. (18). 30

Figura 1.3 – Imagem de microscopia de fluorescência por A2F de um vazo sanguíneo utilizando pulsos de 100 fs. Figura adaptada da ref. (24). 31

Figura 1.4 – Princípio básico de um disco óptico volumétrico baseado em A2F. (a) Escrevendo: sob a excitação por A2F o cromóforo modifica sua estrutura através de uma foto-reação, por exemplo, reação fotocrômica. (b) Leitura: A A2F por parte do cromóforo na sua forma B resulta em uma fluorescência que é coletada por uma lente. O espelho dicróico reflete a fluorescência para o fotodetector. Figura adaptada da ref. (27). 32

Figura 1.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um dragão (a) e de um moinho de vento fabricados por fotopolimerização via A2F em cerâmicas modificadas organicamente. Figuras adaptadas da ref. (38). 34

Figura 2.1 – Diagrama representativo do processo de absorção de multi-fótons. 41

Figura 2.2 – Diagrama representativo do modelo de soma de estados com três níveis de energia para o processo de (a) A1F e A3F e (b) A2F considerando moléculas centrossimétricas. 49

Figura 2.3 – Efeito de engrandecimento ressonante para os processos de A2F e A3F considerando valores característicos de transições eletrônicas como ω=14300 cm^{-1} e Γ = 1700 cm^{-1}. 52

Figura 2.4 – Diagrama representativo do modelo de soma de estados com três níveis de energia para o processo de (a) A1F e A3F e (b) A2F considerando moléculas não centrossimétricas. 53

Figura 3.1 – Representação esquemática das ligações transversais π e da ligação internuclear σ . Figura adaptada da ref. (65). 62

Figura 3.2 – Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada. Observa-se a alternância entre as ligações simples, duplas e triplas. 63

Figura 3.3 – Linhas de força do potencial eletrostático de uma molécula insaturada (a) e conjugada (b). A delocalização das cargas é maior na molécula da direita devido aos elétrons π. 63

Figura 3.4 – Diagrama representativo de uma estrutura π-conjugada *push-pull*. Fig. adaptada da ref. (68). 65

Figura 3.5 – Estrutura molecular de alguns compostos comumente usados como grupos aceitadores de elétrons. 66

Figura 3.6 – Estrutura molecular de alguns compostos comumente usados como grupos doadores de elétrons. 67

Figura 3.7 – Estrutura molecular de alguns compostos comumente usados como "pontes" π-conjugadas. 67

Figura 3.8 – Figura ilustrativa do efeito conhecido como distorção de Peierls sobre o poliacetileno. Este efeito causa uma dimerização no composto molecular introduzindo um *band gap* óptico do material tornando-o com propriedades de um semicondutor. 70

Figura 4.1 – Estrutura química representativa dos derivados da vitamina A. A cadeia poliênica é ilustra em azul enquanto os grupos doadores e aceitadores de elétrons são ilustrados em vermelho. 72

Figura 4.2 – Estrutura molecular dos complexos de acetilados de platina, nomeadamente, *trans*-$Pt(PBu_3)_2$ $(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5)_2$ (**PE2**), *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5)_2$ (**PE3**), *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C_5H_{10}\text{-}C_6H_4\text{-}N(C_6H_4)^2)_2$ (**PE4**) e *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C_5H_{10}\text{-}C_6H_4\text{-}CNS\text{-}C_6H_4)_2$ (**PE5**), que foram investigados nesta tese. 75

Figura 4.3 – Estrutura molecular dos compostos quirais que foram investigados nessa tese, nomeadamente, **JCM874**, **FD43**, **FD48** e **YB3p25**. 78

Figura 4.4 – Diagrama representativo da técnica de varredura-Z na configuração de fenda aberta. À medida que a amostra é deslocada em torno do plano focal, sua transmitância é medida pelo detector (Fig. 4.4 a, b e c). Na Fig. 4.4c é mostrado a transmitância normalizada em função da posição da amostra ao longo do eixo Z para diferentes processos de absorção não-linear. 80

Figura 4.5 – Diagrama representativo do **a**parato experimental da técnica de VZ convencional utilizando pulsos de femtossegundos. 84

Figura 4.6 – Aparato experimental da técnica de varredura-Z com pulsos de luz branca. Nos detalhes pode-se observar o espectro de luz branca e as curvas de VZ para diferentes comprimentos de onda. 86

Figura 4.7 – Mapa de cor da preservação da polarização linear durante a geração de luz branca na cubeta contendo água destilada. 87

Figura 4.8 – Aparato experimental da técnica de fluorescência excitada por A2F. 89

Figura 4.9 – Esquema ilustrativo do aparato experimental de medida de absorção linear e não-linear em função da temperatura. Figura adaptada da ref. (94). 90

Figura 5.1 – Espectro de absorção linear (curva sólida em preto), fotoluminescência (quadrados vazios) e seção de choque de A2F (círculos azuis) para o **ATR**, **ATAR**, **ATβC** e **TβA8C**. As linhas tracejadas representam a decomposição gaussiana do espectro de absorção linear e a linha sólida azul é o ajuste teórico do espectro de A2F usando o modelo SOS. 93

Figura 5.2 – (a) Curvas de Varredura-Z na configuração de fenda aberta utilizando pulsos de femtossegundos com intensidades de aproximadamente 85 GW/cm^2 para três diferentes comprimentos de onda. (b) Gráfico da variação da transmitância normalizada em função da intensidade em 790 *nm* na escala log-log. 96

Figura 5.3 – Ampliação do espectro de A2F na região espectral referente a presença do estado 2^1Ag^-*-like*. (a) **TβA8C** e (b) **ATβC**. 97

Figura 5.4– (a) **ATβC** e (b) **TβAC.** Gráfico do logaritmo da variação da transmitância normalizada em função do logaritmo da intensidade de pico em 650 *nm* para ambos os compostos. As inserções mostram as curvas de Varredura-Z correspondentes a cada ponto da reta. 98

Figura 5.5 – Geometria molecular de equilíbrio do estado fundamental para os compostos derivados da vitamina A. 99

Figura 5.6 – Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO para os compostos derivados da vitamina A. 104

Figura 5.7 – Seção de choque de A2F para os quatro diferentes compostos derivados da vitamina A. 105

Figura 5.8 – Espectros de absorção linear em função da temperatura para (a) T**βA8C** e (b) **ATβC**. As Figuras (c) e (d) mostram a comparação entre os espectros de absorção após o resfriamento da amostra, respectivamente para, T**βA8C** e **ATβC**. 106

Figura 5.9 –(a) Espectro de A2F em função da temperatura para o TβA8C utilizando o contínuo de luz branca. (b) Curvas de VZ convencional para o ATβC em função da temperatura. 107

Figura 5.10 – (a) Variação da seção de choque de A1F e (b) A2F para o **TβA8C** (círculos em vermelho) e para o **ATβC** (quadrados em preto). 108

Figura 5.11 – Variação dos momentos de dipolo de transição μ_{02} e μ_{23} em função da temperatura para o **TβA8C** (círculos em vermelho) e para o **ATβC** (quadrados em preto). 109

Figura 6.1 – Espectro de absorção linear (linha sólida) e fotoluminescência (quadrados vazios) para os quatro complexos de platina acetilada investigados nessa tese (**PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5**). 113

Figura 6.2 – Espectro de A2F (círculos azuis) e de A3F para os complexos de platina acetilada **PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5**. As linhas sólidas representam o ajuste teórico utilizando o modelo de soma de estados simplificado. 116

Figura 6.3 – Variação da transmitância normalizada como uma função da intensidade de excitação em 900 nm para os quatro complexos de platina acetilados investigados. A legenda na figura mostra a inclinação obtida para cada composto. 118

Figura 6.4 – Curva de VZ em 900 nm para o composto **PE4** (quadrados vazios). A linha sólida e a tracejada mostra o ajuste utilizando a teoria para A3F e A2F, respectivamente para o mesmo w_0. 118

Figura 6.5 – Curvas de VZ experimental na configuração de fenda aberta para os compostos **PE2** (quadrados), **PE3** (círculos), **PE4** (triângulos) e **PE5** (diamantes). Cada curva nesta figura corresponde a uma intensidade de excitação distinta, a qual fornece a dependência de ΔT com a intensidade mostrada na Fig. 6.3. 119

Figura 6.6 – Seção de choque de A2F (a) e A3F (b) para os complexos de platina acetilada **PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5** com as respectivas curvas de VZ. 120

Figura 6.7 – Geometrias moleculares de equilíbrio e orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) dos complexos de platina acetilada. 121

Figura 6.8 – Orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) dos complexos de platina acetilada. 122

Figura 6.9 – Curvas de LPO baseado em processos de (a) A2F e (b) A3F. Os círculos em margenta, os triângulos voltados pra cima em verde, os triângulos voltados pra baixo em vermelho e os diamantes em azul ilustram as curvas experimentais de LPO para os compostos **PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5**, respectivamente. Os quadrados vazios representam o solvente para medidas de comparação. 124

Figura 6.10 – Comparação do desempenho de LPO baseado no processo de A2F e A3F para o composto PE4. 125

Figura 7.1 – Esquema ilustrativo do fenômeno de 2PA-CD. A A2F degenerada de uma molécula quiral, usando dois fótons com luz circularmente polarizada à esquerda ou polarizada circularmente à direita são comparados. Figura adaptada da ref. (150). 129

Figura 7.2 – Espectro de absorção linear (curva sólida em preto), fotoluminescência (quadrados vazios) e seção de choque de A2F (círculos azuis) para o **JCM874**, **FD43**, **FD48** e **YB3p25**. As linhas tracejadas representam a decomposição gaussiana do espectro de absorção linear e a linha sólida azul é o ajuste teórico do espectro de A2F usando o modelo SOS. 130

Figura 7.3 – (a) Fluorescência resolvida no tempo para os compostos **JCM874** (diamantes em verde), **FD43** (triângulos em vermelho) e o **FD48** (quadrados em azul). Os círculos em preto representam o pulso laser usado como fonte de excitação. (b) Tempo de vida da fluorescência obtida usando o método de decomposição gaussiana. 131

Figura 7.4 – (a) Geometria de equilíbrio do estado fundamental para os quatro compostos quirais: **JCM874**, **FD43**, **FD48** e **JCM876**. 133

Figura 7.5 – Diagrama de energia ilustrativo das transições permitidas por A2F usado para modelar o espectro não-linear. As fechas indicam as transições permitidas por A2F, bem como os respectivos momentos de dipolo de transição. 135

Figura 7.6 – (a) Seção de choque de A2F obtida para transição de menor energia para **JCM874**, **FD43** e **FD48** (em 740 nm) e em 880 nm para o composto **YB3p25**. (b) À esquerda mostra a variação da transmitância normalizada em função da energia do pulso em 880 nm para o composto **YB3p25**. A inclinação em torno de 1,05 indica um processo de A2F. No eixo à direita é mostrada a intensidade da fotoluminescência excitada por pulsos de femtossegundos em função da energia do pulso em 740 nm. O ângulo em torno de dois obtidos para os três compostos fluorescentes indica um processo de A2F. 137

Figura 7.7 – Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO obtidos usando o funcional B3LYP e o conjunto de bases 6-31+G(d). 138

Figura 7.8 – Curvas de VZ para o estado da polarização do pulso ultracurto linear (triângulos em preto), circular à esquerda (diamantes em azul) e circular à direita (círculos em vermelho) para (a) **JCM874** e (b) **FD48**. 140

Figura 7.9 – Fluorescência excitada por A2F utilizando luz linearmente polarizada (curva sólida em preto), luz circularmente polarizada à direita (círculos vermelhos) e circularmente polarizada à esquerda (quadrados azuis) para o **FD48**. 141

Figura 7.10 – Gráfico da relação do ângulo entre os momentos de dipolo, ξ, com o parâmetro $R^{(2)}(\omega)$. 142

Figura A1 – Curvas de VZ na configuração de fenda aberta em 500 nm (● - 15 GW/cm^2), 730 nm (■ - 40 GW/cm^2), e 820 nm (▲-120 GW/cm^2) com os respectivos ajustes teóricos de A1F, A2F e A3F. 168

Figura A2 – Coeficientes de absorção de dois fótons (a) e três fótons (b) em função da $E_{fóton}/E_{gap}$. As linhas sólidas representam os ajustes teóricos obtidos através da teoria desenvolvida por Brandi e Araujo. 169

Figura A3 – Medidas da intensidade de fotoluminescência em função da intensidade de excitação para cinco diferentes comprimentos de onda: 500, 530, 720, 800 e 820 nm, com inclinações de 1.0, 1.5, 2.0, 2,8 e 3.0, respectivamente. 169

Figura A4 – Tempo de relaxação do estado excitado em função do comprimento de onda de excitação. A inserção mostra o diagrama de energia usado para modelar o efeito de absorção saturada reversa. 170

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Parâmetros espectroscópicos obtidos através das medidas ópticas lineares e não-lineares para os derivados da vitamina A. 95

Tabela 5.2 – Resultados teóricos dos cálculos de transições eletrônicas permitidas por A1F e A2F para os derivados da vitamina A, usando o formalismo da função resposta e a configuração CAM-B3LYP/6-31+G(d). A magnitude da seção de choque de A2F foi estimada a partir das larguras de linhas obtidas do espectro linear e não-linear. 100

Tabela 5.3 – Parâmetros espectroscópicos usados e/ou obtidos no modelo de soma de estados simplificado para os derivados da vitamina A. 103

Tabela 6.1 – Parâmetros espectroscópicos obtidos através das medidas ópticas lineares e não-lineares para os complexos de platina acetilada. 114

Tabela 6.2 – Parâmetros espectroscópicos usados e/ou obtidos no modelo de soma de estados simplificado para os complexos de platina acetilada. 117

Tabela 7.1 – Parâmetros espectroscópicos obtidos através das medidas ópticas lineares e não-lineares para os compostos quirais. 132

Tabela 7.2 – Resultados teóricos dos cálculos de transições eletrônicas permitidas por A1F e A2F para os compostos quirais, usando o formalismo da função resposta e a configuração B3LYP/6-31+G(d). A magnitude da seção de choque de A2F foi estimada a partir das larguras de linhas obtidas do espectro linear e não-linear. 134

Tabela 7.3 – Parâmetros espectroscópicos usados e/ou obtidos no modelo de soma de estados simplificado para os compostos quirais. 136

SUMÁRIO

1 Introdução 27

1.1 Interação da luz com a matéria no regime não-linear 27

1.2 Absorção de multi-fótons 29

1.3 Proposta da tese 35

2 Fundamentos da Absorção de Multi-Fótons 37

2.1 Introdução 37

2.2 Absorção linear 37

2.3 Seção de choque de AMF: Modelo de soma de estados 39

2.4 Regras de seleção 46

2.5 Modelos de níveis de energia 48

2.5.1 Moléculas centrossimétricas 48

2.5.2 Moléculas não centrossimétricas 52

2.6 Cálculos teóricos empregando DFT 56

2.6.1 Absorção linear e por dois fótons usando DFT 58

2.6.2 Geometria molecular de equilíbrio 59

2.6.3 Cálculos de transições via A1F 60

2.6.4 Cálculos de transições via A2F 60

3 Não linearidades ópticas em compostos orgânicos
Erro! Indicador não definido.**61**

3.1 Introdução 61

3.2 Conjugação em moléculas orgânicas 62

3.3 Grupos doadores e aceitadores de elétrons 64

3.4 Grau de planaridade molecular 68

3.5 Comprimento de ligação e distorção de Peierls 69

4 Materiais e métodos 71

4.1 Compostos orgânicos π-conjugados investigados 71

4.1.1 Derivados da vitamina A 71

4.1.2 Complexos de platina acetilada 74

4.1.3 Compostos quirais 76
4.2 Técnicas espectroscópicas 79
4.2.1 A Técnica de Varredura Z 79
4.2.2 Fluorescência excitada via pulsos ultracurtos 87
4.2.3 Fluorescência resolvida no tempo 89
4.2.4 Aparato para medidas do efeito de temperatura 89

5 Derivados da vitamina A 91

5.1 Introdução 91
5.2 Espectroscopia linear e por A2F: Caracterização espectral e cálculos teóricos 93
5.3 Efeitos de temperatura sobre a A1F e A2F 105
5.4 Considerações finais do capítulo 109

6 Complexos de platina acetilada 111

6.1 Introdução 111
6.2 Absorção de multi-fótons 112
6.3 Aplicações em limitadores de potência óptica 123
6.4 Considerações finais do capítulo 125

7 Compostos quirais 127

7.1 Introdução 127
7.2 Espectroscopia linear e por A2F: Caracterização espectral e cálculos teóricos . 129
7.3 Efeito do estado de polarização do pulso ultracurto sobre a A2F 138
7.4 Considerações finais do capítulo 143

8 Considerações finais 145

Referências 149

APÊNDICE A – Espectro não-linear do ZnO: Absorção saturada reversa, absorção de dois e três fótons 163

APÊNDICE B – Produção bibliográfica 175

1 INTRODUÇÃO

1.1 INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA NO REGIME NÃO-LINEAR

Um dos eventos mais significativos no início do século XX foi o estabelecimento da teoria quântica da radiação, matéria e de suas interações. De acordo com essa teoria, o campo de radiação consiste de uma partícula chamada fóton, enquanto a matéria consiste de moléculas ou átomos. Através da interação entre esses dois tipos de partículas, há uma troca de energia entre a radiação e a matéria, a qual em geral pode ser descrita como absorção e emissão de fótons. No desenvolvimento inicial da mecânica quântica, a grande maioria dos cientistas considerou apenas os processos de absorção e emissão de um único fóton, porque ambos os processos eram facilmente observados em condições experimentais comuns e em nossa vida cotidiana (1, 2). O efeito fundamental neste tipo de interação é que uma molécula ou átomo pode absorver um fóton do campo de radiação incidente e simultaneamente fazer uma transição de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto, ou ainda, ela pode emitir um fóton através de uma transição de um nível de energia mais alto para um nível mais baixo. Devido a conservação da energia, nesses casos, a energia do fóton absorvido (ou emitido) deve ser igual a diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição.

De uma maneira geral, a interação da luz com a matéria pode ser descrita através da polarização induzida no meio pelo campo óptico. Neste caso, quando um campo elétrico, $\vec{E}$, incide sobre um sistema material, gera-se uma polarização, $\vec{P}$, das cargas (elétrons). Se o campo óptico for muito menor que o campo interatômico, a polarização induzida será proporcional ao campo aplicado, $\vec{P} = \vec{\vec{\chi}}^{(1)} \cdot \vec{E}$, e as cargas no meio podem ser descritas como osciladores harmônicos amortecidos. Neste caso, estamos no regime da óptica linear e a solução deste sistema fornece a suscetibilidade elétrica de primeira ordem, $\vec{\vec{\chi}}^{(1)}$, do material

que está diretamente relacionada com a dispersão do índice de refração e a absorção linear do material (3).

No entanto, quando campos eletromagnéticos que interagem com a matéria são da ordem do campo interatômico (~10^8 V/cm), a força eletromagnética perturba as cargas no material de forma não harmônica. Essa perturbação é responsável pelo surgimento de efeitos não-lineares sentidos pelo próprio campo. Nesses casos, a polarização induzida no meio deixa de ser linear em relação ao campo e a suscetibilidade elétrica do material passa a ser função do campo elétrico da luz, $\vec{P} = \chi\left(\vec{E}\right)\cdot\vec{E}$. Esta polarização pode ser descrita, de forma aproximada, em termos de uma série de potencias do campo elétrico (4):

$$\vec{P} = \overleftrightarrow{\chi}^{(1)}\cdot\vec{E} + \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \overleftrightarrow{\chi}^{(3)} \vdots \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \ldots, \tag{1.1}$$

em que o primeiro termo representa a polarização linear do meio, e os demais termos estão relacionados à polarização não-linear induzida. Na Eq. 1.1, as quantidades $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ e $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$ são, respectivamente, as susceptibilidades ópticas não-lineares (ONL) de segunda e terceira ordem. O coeficiente $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem (3 × 3 × 3) e a sua magnitude descreve a intensidade do processo de segunda ordem, sendo este tensor o responsável pelos fenômenos de Geração de Segundo Harmônico (GSH), soma e diferença de frequência, oscilação e amplificação paramétrica. O termo $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$ descreve processos de terceira ordem e é um tensor de quarta ordem. Esses termos não lineares que aparecem na polarização atuam como novas fontes para o campo eletromagnético. Por exemplo, o termo de segunda ordem origina uma contribuição independente da frequência e outra em *2*ω. Isto sugere que uma polarização constante deve aparecer em um material não-linear de segunda ordem, quando é apropriadamente irradiado. Este fenômeno é denominado de retificação óptica. O outro termo corresponde à geração de segundo harmônico. O termo de terceira ordem indica repostas nas frequências *3*ω e ω. O termo na frequência *3*ω descreve o processo de geração de terceiro harmônico. O termo na frequência ω descreve uma contribuição não-linear para a polarização na mesma frequência do campo incidente; este termo conduz a uma contribuição não-linear ao índice de refração. Neste caso, há uma alteração momentânea do índice de refração do material conhecido como efeito Kerr óptico (5). A suscetibilidade de terceira ordem também está associada a absorção não-linear como o processo de absorção de dois fótons assim como

a susceptibilidade de quinta ordem, $\vec{\chi}^{(5)}$, está associada ao processo de absorção de três fótons.

1.2 ABSORÇÃO DE MULTI-FÓTONS

Apenas a partir de 1931, quando a interação da radiação com a matéria já estava bem fundamentada, que o conceito de absorção de multi-fótons (AMF) foi proposto teoricamente por Maria Goppert-Mayer (6) durante sua tese de doutorado na *Gottingen University*, supervisionado pelo físico alemão Max Born, um dos físicos mais proeminentes do século XX. Seu conceito teve como ponto chave a introdução de um nível de energia intermediário virtual, baseando-se na teoria quântica da interação da radiação com a matéria. Esse tipo de processo é um fenômeno óptico não-linear no qual dois ou mais fótons, não necessariamente de mesma frequência, são absorvidos por átomos, moléculas ou gases no mesmo evento quântico. Neste caso, os fótons sobrepostos espaço-temporalmente promovem uma transição eletrônica para um nível de energia real correspondente a soma em energia dos fótons individuais. Contudo, devido a baixa probabilidade desse efeito ocorrer ele só foi verificado experimentalmente após o advento do laser em 1960 por Maiman. Mais especificamente, em 1961, Kaiser *et. al.* (7) reportaram a primeira observação experimental de fluorescência induzida por absorção de dois fótons (A2F) em uma amostra de cristal de $CaF_2:Eu^{+2}$, utilizando um laser de Rubi com comprimento de onda de 694.3 nm.

A eficiência da absorção de multi-fótons varia em função do comprimento de onda e é característica do cromóforo em particular, sendo similar a espectroscopia de absorção linear convencional. Contudo, a taxa de uma transição por A2F, por exemplo, aumenta com o quadrado do número de fótons incidentes sobre a amostra por unidade de área e por unidade de tempo. Este tipo de dependência não-linear com a intensidade é crucial para muitas aplicações praticas envolvendo absorção de multi-fótons, devido o confinamento espacial da excitação. Por exemplo, quando o feixe de luz é fortemente focalizado sobre um meio material o processo não-linear ocorrerá apenas no volume focal (*voxel*), isto é, onde a intensidade é a mais alta possível. Esta propriedade inerentemente tridimensional serve como base para as mais variadas aplicações tecnológicas. A partir de então, a AMF tornou-se uma ferramenta extremamente importante para diversas aplicações como:

(i) Limitação de potência óptica

Limitação de potência óptica refere-se a habilidade de um material óptico não-linear em reduzir fortemente a transmissão de luz acima de um certo limiar mantendo-a constante, como ilustrado na Fig. 1.1 Estes tipos de dispositivos podem vir a serem usados em dispositivos protetores para olhos (Fig.1.2 (a)), filtros estáticos e passivos de luz (8-12).

Inicialmente, os dispositivos limitadores de potência óptica eram baseados em efeitos de absorção saturada reversa (13-15) (efeito ressonante). Contudo, no decorrer dos anos, materiais orgânicos com elevadas absortividades de multi-fótons, especialmente aqueles baseados em absorção de dois e três fótons (efeitos não ressonantes) (16, 17), ganharam notoriedade. Neste caso, ao incidir luz de alta intensidade (acima do limiar) neste tipo de material, este passa a absorver a luz devido ao processo de absorção de dois ou três fótons, diminuindo a intensidade transmitida. Embora esses tipos de processos sejam menos eficientes, eles possuem a grande vantagem de serem completamente transparentes na janela espectral de atuação. A Fig. 1.2 (b) ilustra um possível arranjo para um dispositivo baseado em limitação de potência óptica.

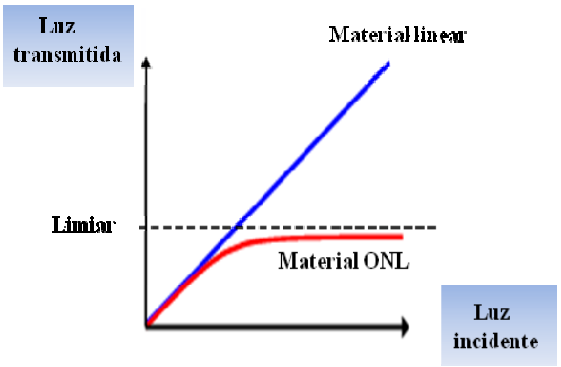

Figura 1.1 – Resposta óptica de um limitador óptico ideal. A intensidade transmitida é de 100% quando a intensidade de bombeio é menor que o limiar. Acima deste valor, a intensidade transmitida permanece constante, limitando a intensidade transmitida. Fig. adaptada da ref. (18).

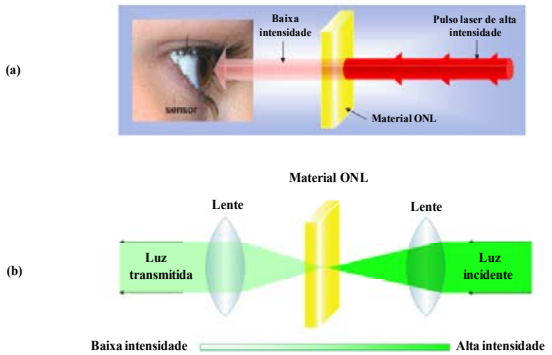

Figura 1.2 – (a) Limitação de potência óptica aplicada a sensores protetores para os olhos. (b) Arranjo representativo do dispositivo de limitação de potencia óptica. Fig. adaptada da ref. (18).

(ii) Microscopia de fluorescência excitada por A2F

A técnica de microscopia de fluorescência excitada por A2F é uma técnica que permite obter imagens com resolução e profundidade tecidual muito maior que a técnica de imagem fluorescente convencional (por A1F) (19-21). Ela foi proposta inicialmente em 1990 por

Webb et al. (22), e se baseia no processo de conversão ascendente de energia (luz de alta energia é gerada a partir de luz de baixa energia). Nesse tipo de processo é utilizado um corante fluorescente que é excitado na região espectral do infravermelho, onde tanto o cromóforo quanto a amostra são transparentes, proporcionando uma maior profundidade de penetração do feixe laser. Para cada excitação, dois fótons devem ser absorvidos pelo cromóforo, o qual subsequentemente relaxará para o estado fundamental emitindo luz na região do visível. Essa luz é então coletada pelo microscópio e processada. Como mencionado anteriormente, processos de AMF geram confinamento espacial da excitação, proporcionando resoluções de imagens de volumes menores que um femtolitro (23). Além disso, quanto maior a diferença entre os comprimentos de onda de excitação e emissão, mais fácil a filtragem e detecção do sinal. Avanços nesse tipo de microscopia têm sido realizados graças a utilização de fluoróforos com alta seção de choque de absorção de multi-fótons e desenvolvimento de novas técnicas baseadas em processos ópticos não-lineares. A Fig. 1.3 mostra imagens de microscopia de fluorescência por A2F de um vazo sanguíneo vivo e intacto, no qual os núcleos das células foram marcados com um corante específico de tal forma que as mesmas eram seletivamente excitadas com pulsos de 100 fs e uma potência média de 20 mW.

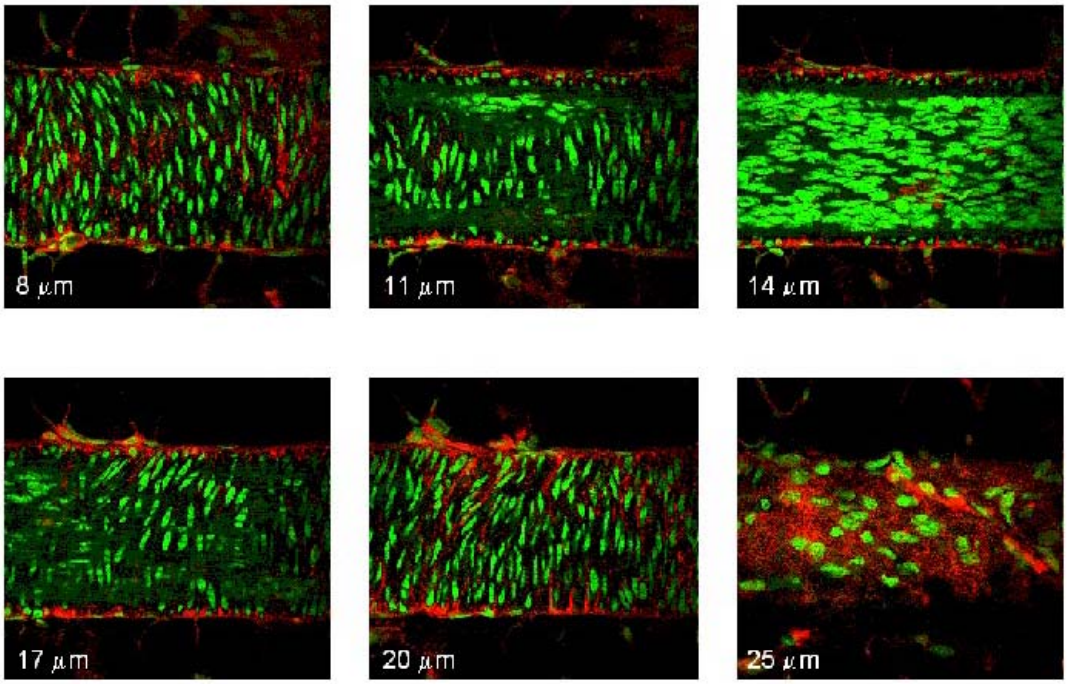

Figura 1.3 – Imagem de microscopia de fluorescência por A2F de um vazo sanguíneo utilizando pulsos de 100 fs. Figura adaptada da ref. (24).

(iii) Armazenamento óptico tri-dimensional

Há uma crescente demanda pelo desenvolvimento de dispositivos ópticos volumétricos regraváveis, que possam substituir os discos ópticos convencionais. Este tipo de armazenamento leva vantagem devido a natureza do armazenamento tridimensional, que aumenta de 100 a 1000 vezes a capacidade máxima dos discos ópticos comercializados hoje em dia (25, 26). O princípio fundamental desse tipo de aplicação consiste em focalizar a luz através de uma objetiva com grande abertura numérica e concentrar eficientemente a potência da luz laser incidente em um pequeno volume (*voxel*). Como a taxa de transição por absorção de dois fótons, por exemplo, aumenta com o quadrado da intensidade, a absorção acorrerá apenas no volume focal.

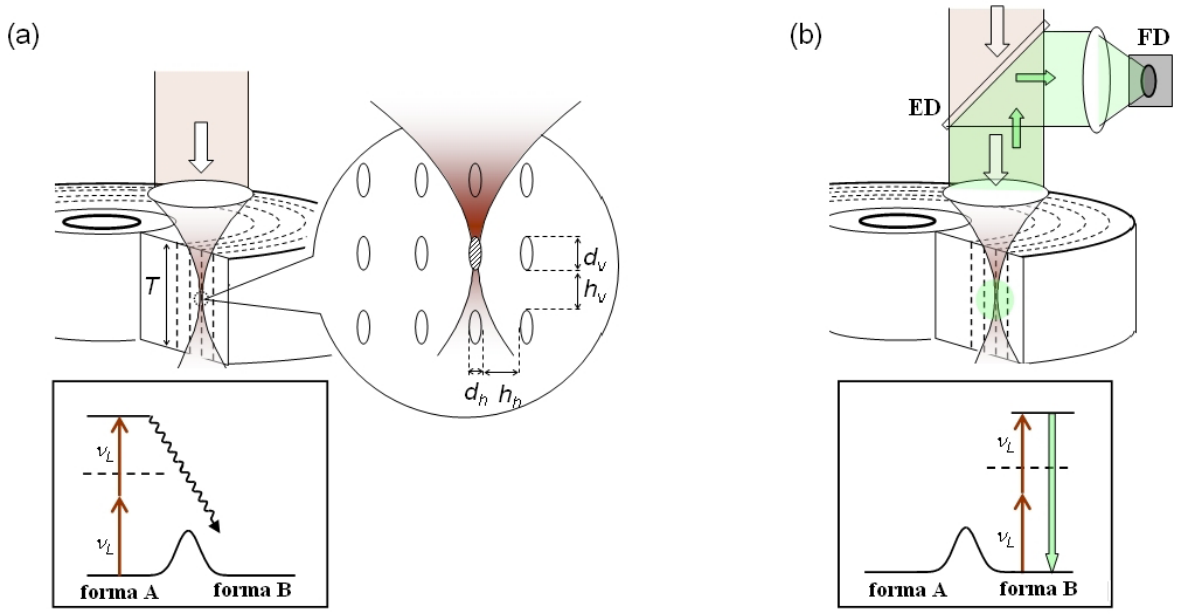

Figura 1.4 – Princípio básico de um disco óptico volumétrico baseado em A2F. (a) Escrevendo: sob a excitação por A2F o cromóforo modifica sua estrutura através de uma foto-reação, por exemplo, reação fotocrômica. (b) Leitura: A A2F por parte do cromóforo na sua forma B resulta em uma fluorescência que é coletada por uma lente. O espelho dicróico (ED) reflete a fluorescência para o fotodetector (FD). Figura adaptada da ref. (27).

Baseado nesse processo, mudanças conformacionais induzidas por absorção de multi-fótons, tais como reação fotocrômica (25, 28), fotoablação (29), fotorrefrativa (30) e de fotoisomerização (31) podem ser usadas para gravação de dados, aumentando o número de camadas ativas que podem ser gravadas. A leitura pode ser realizada a partir da fluorescência induzida por A2F. Basicamente, o armazenamento óptico 3D consiste em modificar o cromóforo através das reações citadas anteriormente, de tal forma que ele possa ir de uma

forma A para uma forma B (que irão funcionar como os *bits* (0 ou 1) da gravação), as quais são separadas por uma barreira de potencial, como ilustrado na Fig. 1.4 (a). Para a leitura (Fig. 1.4 b), o cromóforo na sua forma B absorve dois fótons e emite luz por fluorescência que é coletada por uma lente. Um espelho dicróico (ED) é posicionado de tal forma que reflita a fluorescência para o fotodetector (FD). Contudo, para se obter gravação e leitura de forma eficiente e extremamente rápida são necessários materiais com altas absortividades ópticas não-lineares (para A2F >1000 GM) em conjunto com dinâmicas de foto-reações extremamente rápidas.

(iv) Terapia fotodinâmica

Terapia fotodinâmica ou PDT (do inglês: *Photodynamic Therapy*) é um tratamento contra o câncer, no qual uma molécula de um fotosensibilizador produz um efeito citotóxico em células cancerígenas na presença de luz. Ao absorver a luz, o fotosensibilizador é excitado para um estado singleto, podendo então sofrer um cruzamento intersistema (do inglês: *intersystem crossing* - ISC) para o estado tripleto (32). Uma vez no estado tripleto e na presença de oxigênio molecular, que se encontra em seu estado tripleto, pode ocorrer uma reação de aniquilação tripleto-tripleto com o fotosensibilizador. Isto faz com que o fotosensibilizador retorne ao estado fundamental, gerando oxigênio singleto, o qual é altamente reativo e causa danos irreversíveis ao tecido vivo (33). Os fotosensibilizador mais utilizados para o PDT apresentam absorção entre 400 – 500 nm. Como o tecido humano apresenta grande absorção nesta região espectral, a profundidade de penetração da luz é baixa, tornando o tratamento pouco eficiente. Assim, o ideal é utilizar frequências de excitação mais deslocadas para o infravermelho próximo, de 800 a 1100 nm, que é a janela de transmissão do tecido humano (33). Estes comprimentos de onda podem ser utilizados para excitar os fotosensitizadores através de absorção de dois fótons. Porém, para que isto seja possível, os cromóforos devem apresentar alta seção de choque de A2F.

(v) Microfabricação por fotopolimerização via A2F

Fotopolimerização via A2F é um método de microfabricação promissor que tem chamado considerável atenção por parte da comunidade cientifica, devido à possibilidade de construir microestruturas com resolução abaixo do limite de difração da luz (34-36). Neste tipo de técnica, um pulso laser de femtossegundos é focalizado sobre o volume de um material foto-sensível que absorve dois fótons promovendo o processo de polimerização. Assim, microestruturas 3D podem ser construídas através da varredura do feixe laser nas

direções *xyz*. Este tipo de técnica permite a fabricação de estruturas 3D complexas, como pode ser observado na Fig. 1.5. Além disso, este tipo de microfabricação permite construir estruturas 3D com resolução abaixo do limite de difração devido a existência de um limiar de polimerização e a natureza não-linear do processo (37).

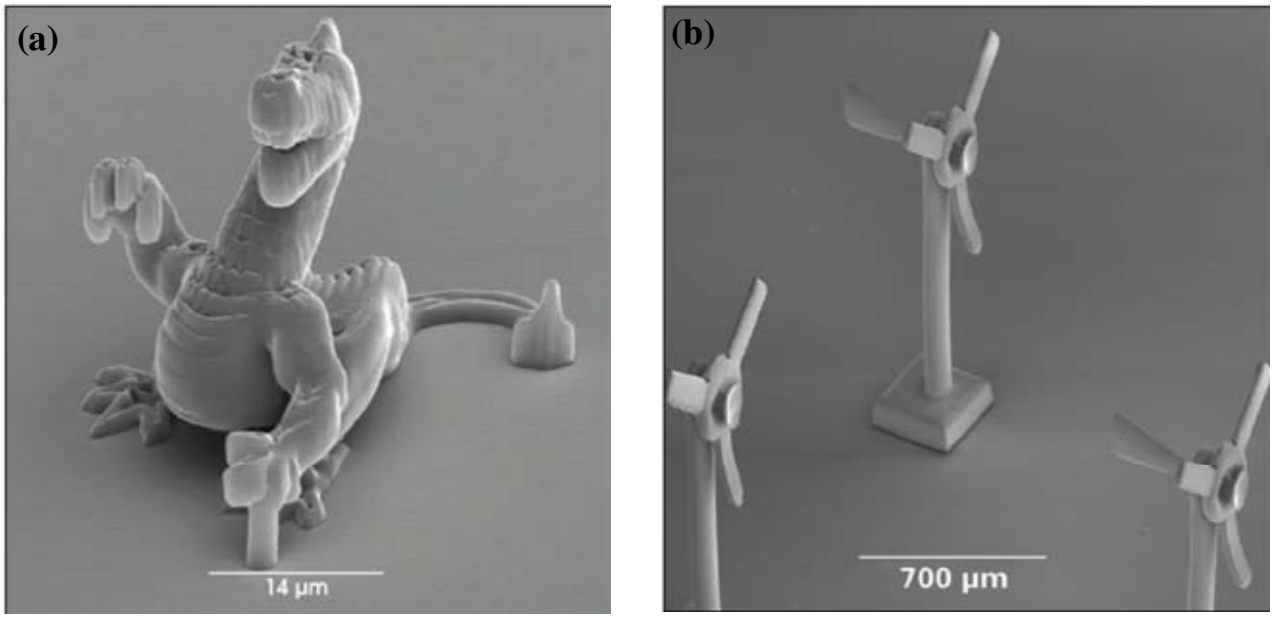

Figura 1.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um dragão (a) e de um moinho de vento fabricados por fotopolimerização via A2F em cerâmicas modificadas organicamente. Figuras adaptadas da ref. (38).

Além dessas aplicações, a A2F também é empregada como uma ferramenta espectroscópica extremamente útil para estudar transições eletrônicas para estados cujas transições por um fóton são proibidas pelas regras de seleção (39).

Embora estudado a vários anos, o processo de AMF em compostos orgânicos ainda continua a ser uma área de pesquisa em crescente desenvolvimento, especialmente após o desenvolvimento de lasers de femtossegundos bem como amplificadores paramétricos ópticos, que em conjunto, possibilitam a observação e caracterização do processo de AMF em larga escala espectral, essencial para aplicações tecnológicas.

Nos últimos anos, a pesquisa em AMF tem visado o desenvolvimento de novos materiais com seção de choque não-lineares pronunciadas. Dentre os materiais mais promissores em estrutura e níveis eletrônicos, destacam-se os compostos orgânicos que tem se mostrado uma importante classe de materiais ópticos, oferecendo tanto oportunidade para a pesquisa básica quanto para aplicações tecnológicas. Dentre as diversas classes de moléculas orgânicas com potenciais aplicações em optoeletrônica e dispositivos fotônicos, destaca-se a

de estruturas π-conjugadas, onde os elétrons π estão delocalizados em um comprimento de ligação efetivo. Este comportamento torna sua distribuição eletrônica altamente deformável na presença de campos ópticos, originando altas absortividades não-lineares, mesmo sob condições não ressonantes. Além disso, esses materiais oferecem grande flexibilidade para a otimização da resposta ONL através da manipulação de sua estrutura, possibilitando a engenharia molecular de novos materiais.

1.3 PROPOSTA DA TESE

Como em qualquer tipo de espectroscopia avançada, a extração de informações úteis acerca das propriedades ONL observadas requer uma interpretação qualitativa e quantitativa dos espectros obtidos. Esta interpretação deve ser suficiente para estabelecer uma relação permanente entre estrutura e propriedade dos compostos estudados e é a chave para desenvolver novos materiais com alta absortividade não-lineares. Para tanto, é necessário fazer uso de métodos científicos que descrevam de forma mais correta possível esta relação. Neste sentido, o objetivo principal desta tese foi investigar o espectro de absorção de multi-fótons de três classes distintas de compostos orgânicos usando técnicas experimentais de ONL bem como cálculos de química quântica, a fim de estabelecer uma relação unívoca entre os espectros de AMF com as propriedades moleculares dos compostos investigados.

A primeira classe dos compostos orgânicos estudados foram os derivados da vitamina A. Esses compostos apresentam uma cadeia poliênica com tamanhos distintos entre diferentes grupos aceitadores e doadores de elétrons em suas extremidades. Eles também são responsáveis por vários efeitos bioquímicos que vão desde o processo de transdução da luz em impulsos nervosos até efeitos patogênicos (40). A segunda classe trata-se de complexos de platina acetilada contendo fortes grupos doadores e aceitadores de elétrons na extremidade de um sistema rico em elétrons-π conectado por um átomo de platina fracamente ligado em seu centro. A presença do metal geralmente leva a amplificação de não linearidades ópticas, além de facilitar a inter-conexão para o estado tripleto devido o aumento no acoplamento spin-órbita pela presença do átomo metálico. Por fim, foram investigados alguns compostos orgânicos π-conjugados quirais. Devido a sua diferença inerente em orientação espacial, cada isômero da mesma molécula quiral interage diferentemente com a luz polarizada. Esses

compostos abriram a possibilidade de caracterização de novos efeitos e aplicações em ONL. Por exemplo, absorção de estado excitado e processos de AMF em compostos quirais podem apresentar diferentes comportamentos quando na presença de campos ópticos polarizados, já que o processo de A2F em moléculas quirais depende dos momentos de dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e dipolo magnético (41, 42).

Em suma, essa tese foi organizada da seguinte forma: No capítulo 2 é descrito de forma minuciosa o processo de absorção de multi-fótons levando em consideração o tratamento semi-clássico da interação radiação/matéria. Em seguida, são apresentadas no Capítulo 3 algumas estratégias moleculares, baseadas no modelo de soma de estados descrito no Capítulo 2, para o desenho de novos cromóforos ativos em ONL. No capítulo 4 é dada ênfase aos materiais, bem como aos métodos espectroscópicos utilizados para caracterizá-los. O Capítulo 5 apresenta e discute os resultados experimentais e teóricos de A2F obtidos para os derivados da vitamina A (*all-trans* ácido retinóico, *all-trans* retinal, *all-trans* β-caroteno e *trans*-β-apo-8'-carotenal). Nesse mesmo capítulo são discutidos e quantificados os efeitos de temperatura sobre o processo de A2F. Resultados experimentais referentes aos espectros de absorção de dois e três fótons dos complexos de platina acetilada, nomeadamente *trans*-$Pt(PBu_3)_2$ $(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5)_2$ (**PE2**), *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5)_2$ (**PE3**), *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C_5H_{10}\text{-}C_6H_4\text{-}N(C_6H_4)^2)_2$ (**PE4**) e *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C_5H_{10}\text{-}C_6H_4\text{-}CNS\text{-}C_6H_4)_2$ (**PE5**) e efeitos de limitação óptica de potência são apresentados no capitulo 6. No capítulo 7 são apresentados e discutidos os resultados experimentais e teóricos sobre a absorção de dois fótons de compostos quirais. Efeitos do estado de polarização do pulso ultracurto também são discutidos neste capítulo. Por fim, são apresentadas no capítulo 8, as considerações finais sobre os resultados obtidos, bem como sugestões para continuação do projeto.

2 FUNDAMENTOS DA ABSORÇÃO DE MULTI-FÓTONS

2.1 INTRODUÇÃO

O processo de absorção de multi-fótons está intimamente associado ao desenvolvimento de novas tecnologias. No entanto, para que esse ramo da óptica não-linear continue em crescente desenvolvimento é necessário estabelecer uma relação entre a estrutura e as propriedades ópticas dos materiais investigados, utilizando modelos teóricos que descrevam de forma mais adequada possível a interação entre a radiação e a matéria (1). Através desses modelos é possível obter e correlacionar informações extremamente úteis para a síntese de novos cromóforos ativos em ONL, tais como: momento de dipolo de transição, momento de dipolo permanente, largura de linha de estados excitados bem como a presença de estados "escuros". Além disso, cálculos de orbitais moleculares utilizando métodos de química quântica auxiliam, por exemplo, na visualização da transferência de carga intramolecular que ocorre nesses tipos de compostos e são extremamente importantes para a polarizabilidade não-linear. Imbuído dessa ideia, este Capítulo aborda os principais aspectos teóricos envolvidos no processo de AMF, que foram utilizados para modelar os espectros não-lineares.

2.2 ABSORÇÃO LINEAR

Se uma molécula for irradiada por uma fonte de luz monocromática de freqüência ν, o resultado desta interação será uma absorção linear (por um fóton) por parte da molécula, se a frequência corresponder a diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos na

transição. Neste caso, a probabilidade de uma transição eletrônica ocorrer do estado fundamental $|g\rangle$ para um estado excitado final qualquer $|f\rangle$, é descrita pela força de oscilador que pode ser escrita como (43):

$$f_{g\to f} = \frac{8\pi^2}{3}\frac{m}{e^2 h} v_{g\to f} \langle g|e\vec{r}|f\rangle^2, \tag{2.1}$$

em que m é a massa do elétron, e é a carga do elétron, h é a constante de Planck, $v_{g\to f} = E_{g\to f}/h$ é a frequência em Hz correspondente a energia de transição ($E_{g\to f}$) entre os dois estados e $\langle g|e\vec{r}|f\rangle$ é o momento de dipolo da transição. Pode-se distinguir entre o momento de dipolo de transição do estado fundamental para os estados excitados e os momentos de dipolo de transição entre estados excitados. O primeiro pode ser medido do espectro de absorção linear, enquanto o último pode ser determinado através do espectro de absorção transiente, contanto que o estado excitado inicial seja mais populado que o estado excitado final (44). No caso do momento de dipolo de transição do estado fundamental para os estados excitados, a força de oscilador teórica está diretamente relacionada a intensidade experimental integrada da banda de absorção por:

$$f_{g\to f} = \frac{mc}{\pi e^2 N}\int \alpha(\nu)\, d\nu, \tag{2.2}$$

em que α é o coeficiente de absorção em cm^{-1} e N é a concentração da amostra em moléculas/cm^3. Para realizar esta integração, usualmente é utilizada uma função forma de linha gaussiana ou lorentziana para representar a banda espectral experimental, as quais fornecem uma medida aproximada da intensidade de banda correspondente. Usando a função forma de linha gaussiana obtém-se:

$$f_{g\to f} = \frac{mc}{\pi e^2 N}\sqrt{\pi}\alpha_{\max}\theta, \tag{2.3}$$

em que θ é o parâmetro que está relacionado à largura a meia altura completa da banda espectral (W) por $W = 2\theta\sqrt{\ln(2)}$. Utilizando as Eqs. (2.1) e (2.3) o momento de dipolo de transição ($\mu_{0\to f}$) pode ser determinado através da seguinte expressão:

$$\mu_{g\to f} = \sqrt{\frac{3}{8\pi^2}\frac{c}{\pi^{1/2}}\frac{\alpha_{\max}}{N}\theta\frac{h}{\nu_{g\to f}}}, \tag{2.4}$$

desde que a largura de linha e o coeficiente de absorção linear máximos sejam conhecidos. Contudo, mesmo quando um meio material é irradiado por uma fonte de luz com uma frequência inferior em energia ao seu nível eletrônico mais baixo, há uma probabilidade não nula dessa frequência promover uma transição eletrônica. Isso porque, quando a luz passa pela molécula pode haver formação de um estado intermediário virtual que persiste por um período de tempo bastante curto (da ordem de alguns femtossegundos na região do visível). Assim, a absorção pode ocorrer se um segundo fóton chegar antes do decaimento deste estado virtual. Esse é um tipo de processo não-linear e é conhecido como absorção de multi-fótons (AMF). Na próxima seção sua fundamentação teórica e modelos de aproximações serão discutidas.

2.3 SEÇÃO DE CHOQUE DE AMF: MODELO DE SOMA DE ESTADOS

A absorção de multi-fótons é uma consequência da interação não-linear entre a interação da luz com a matéria. Neste caso, quando um elétron em um sistema atômico é perturbado por um campo eletromagnético, a seção de choque de absorção de multi-fótons pode ser obtida pela teoria de perturbação dependente do tempo semi-clássica. Nesta abordagem, o átomo é quantizado enquanto o campo eletromagnético é tratado classicamente. Nessa abordagem, o Hamiltoniano simplificado que descreve a interação do elétron com o campo eletromagnético, $\vec{A}$, e com o núcleo, H_0, é dado no sistema de unidades ***CGS*** por (6):

$$H = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 + V_0 - \frac{e}{cm}\vec{A}\bullet\vec{p}, \tag{2.5}$$

em que V_0 representa o potencial escalar do sistema não perturbado, c é a velocidade da luz no vácuo e $\vec{p}$ é o momento do átomo não perturbado. O termo $\vec{A}\bullet\vec{p}$ representa o momento que pode ser transferido do campo para o elétron. Considerando que o termo perturbativo, $\vec{A}\bullet\vec{p}$, é muito menor que o Hamiltoniano do sistema não perturbado, H_0, e ainda que a perturbação

age por pouco tempo, t→0, pode-se aplicar a teoria de perturbação dependente do tempo considerando um campo monocromático dado pela onda plana $\vec{A} = A_0 \hat{e} \exp i(-\vec{k} \bullet \vec{r} + \omega t)$, sendo $\vec{k}$ o vetor de onda, ω a frequência de oscilação e $\hat{e} = \vec{e} / e$ é o versor que descreve a direção da polarização da luz:

$$\frac{d}{dt} C_f^{(N)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_i C_i^{N-1}(t)\, V_{fi}(t)\, e^{-i\omega_{fi} t}, \tag{2.6}$$

em que $\omega_{fi} = \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right) / \hbar$, e $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π. Os coeficientes *Ci* e C_f descrevem a probabilidade da partícula estar no estado inicial (*i*) ou final (*f*), respectivamente. O somatório representa a soma sobre todos os estados eletrônicos presentes no meio material, isto é: o estado inicial (g), o estado final (f) e os estados intermediários (m). A Fig. 2.1 ilustra o diagrama de energia representativo para o processo de AMF.

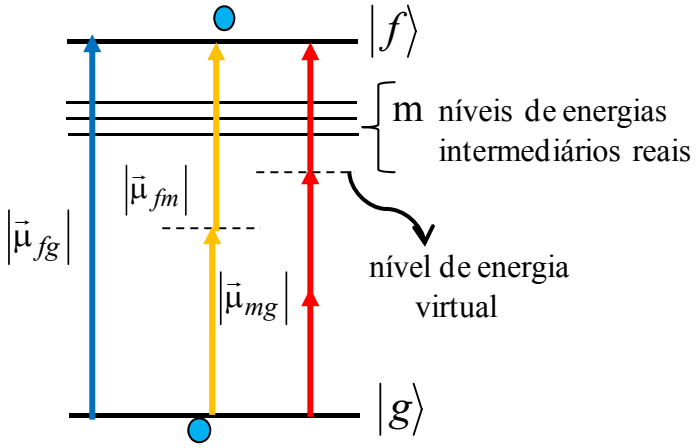

Figura 2.1 – Diagrama representativo do processo de absorção de multi-fótons.

Vamos supor que existam α estados permitidos por A1F, *n* estados permitidos por A2F e *k* estados permitidos por A3F. Baseado nessa hipótese a Eq. (2.6) mostra que, se o sistema no estado *i* sofrer a influência de um potencial perturbativo, ele pode ser promovido para o estado final qualquer *f* por A1F, A2F ou A3F. Como em geral é difícil obter $C_f(t)$ de forma exata, usa-se uma expansão perturbativa, $C_f(t) = C_f^{(0)} + C_f^{(1)} + C_f^{(2)} + C_f^{(3)} + \ldots$. Cada termo dessa expansão está associado a um mecanismo de absorção. Considerando que o sistema na ausência do campo eletromagnético encontra-se totalmente no estado fundamental $|g\rangle$ e que haverá transições permitidas por A1F para os estados α, temos que:

$$C_i^{(0)}(t) = 1, \qquad \text{i=g}$$

$$C_i^{(0)}(t) = 0, \qquad \text{i} \neq \text{g}.$$

O primeiro termo da expansão perturbativa que está associado as transições permitidas por A1F pode ser obtido substituindo $C_i^{(0)}$ na Eq. (2.6). Neste caso, temos que:

$$C_\alpha^{(1)}(t) = \frac{A_0}{\hbar c}\sum_\alpha \omega_{\alpha g}\hat{e}\bullet\langle\alpha|e\vec{r}|g\rangle\left(\frac{1-e^{-i(\omega_{\alpha g}-\omega)t}}{i(\omega_{\alpha g}-\omega)}\right), \tag{2.7}$$

em que $S_{\alpha g}^{(1)} = \sum_\alpha \omega_{\alpha g}\hat{e}\bullet\langle\alpha|e\vec{r}|g\rangle$ é o tensor que descreve o processo de A1F. O somatório indica a soma sobre todos os estados eletrônicos permitidos por A1F. Para resolver a Eq. (2.6) fazemos uso da aproximação de dipolo, que considera o comprimento de onda muito maior que as dimensões atômicas. Nesse caso, expande-se o termo da onda plana $e^{i(-\frac{\omega}{c}\hat{n}\bullet\vec{r})} = 1 + \frac{i\omega}{c}\hat{n}\bullet\vec{r} + \ldots$. O termo $\langle\alpha|\hat{e}\bullet\vec{p}|g\rangle = \hat{e}\bullet\langle\alpha|\vec{p}|g\rangle$ 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, $\frac{i\hbar}{m}\langle\alpha|\vec{p}|g\rangle = \langle\alpha|\vec{r}H_0|g\rangle - \langle\alpha|H_0\vec{r}|g\rangle$, o que fornece $\langle\alpha|\vec{p}|g\rangle = \frac{im}{\hbar}(E_\alpha - E_g)\langle\alpha|\vec{r}|g\rangle$. De forma análoga, pode-se obter o próximo termo da expansão $C_n^{(2)}$ que está associado ao processo de A2F para os estados *n* a partir do coeficiente $C_\alpha^{(1)}$. Para tanto, vamos considerar que o estado final na transição por A2F segue as regras de seleção por paridade, ou seja, não há absorção linear para este estado (na próxima seção serão discutidas as regras de seleção para transições multifotônicas). 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 (*f*). Substituindo a Eq. (2.7) na Eq. (2.6), obtém-se:

$$C_n^{(2)}(t) = \frac{A_0^2}{\hbar^2 c^2}\sum_{\alpha,n}\left[\frac{\omega_{\alpha g}\omega_{n\alpha}\left(\hat{e}\bullet\langle n|e\vec{r}|\alpha\rangle\right)\left(\langle\alpha|e\vec{r}|g\rangle\bullet\hat{e}\right)}{\omega_{\alpha g}-\omega}\right]\left(\frac{1-e^{-i(\omega_{ng}-2\omega)t}}{i(\omega_{ng}-2\omega)}\right), \tag{2.8}$$

em que $S_{ng}^{(2)} = \sum_{\alpha,n}\left[\frac{\omega_{\alpha g}\omega_{n\alpha}\left(\hat{e}\bullet\langle n|e\vec{r}|\alpha\rangle\right)\left(\langle\alpha|e\vec{r}|g\rangle\bullet\hat{e}\right)}{\omega_{\alpha g}-\omega}\right]$ é o tensor que descreve a absorção de dois fótons. O somatório da Eq. (2.8) indica a soma sobre todos os estados eletrônicos permitidos por A1F e A2F. Estados intermediários reais permitidos por A1F desempenham um papel fundamental sobre a seção de choque de A2F. Tal efeito é chamado de engrandecimento ressonante e será discutido em detalhes nas próximas seções.

O terceiro termo da expansão que está associado com a probabilidade de transição por absorção de três fótons (A3F) pode ser obtido substituindo o termo $C_n^{(2)}(t)$ na expressão geral da teoria de perturbação dependente do tempo (Eq. 2.6). Assim, obtêm-se o terceiro termo da expansão perturbativa:

$$C_k^{(3)}(t) = \frac{A_0^3}{\hbar^3 c^3}\sum_{\alpha,n,k}\left[\frac{\omega_{\alpha g}\omega_{n\alpha}\omega_{kn}\left(\hat{e}\bullet\langle k|e\vec{r}|n\rangle\right)\left(\hat{e}\bullet\langle n|e\vec{r}|\alpha\rangle\right)\left(\langle\alpha|e\vec{r}|g\rangle\bullet\hat{e}\right)}{\left(\omega_{\alpha g}-\omega\right)\left(\omega_{ng}-2\omega\right)}\right]\left(\frac{1-e^{-i\left(\omega_{kg}-3\omega\right)t}}{i\left(\omega_{kg}-3\omega\right)}\right) \quad (2.9)$$

em que $S_{kg}^{(3)} = \sum_{\alpha,n,k}\left[\frac{\omega_{\alpha g}\omega_{n\alpha}\omega_{kn}\left(\hat{e}\bullet\langle k|e\vec{r}|n\rangle\right)\left(\hat{e}\bullet\langle n|e\vec{r}|\alpha\rangle\right)\left(\langle\alpha|e\vec{r}|g\rangle\bullet\hat{e}\right)}{\left(\omega_{\alpha g}-\omega\right)\left(\omega_{ng}-2\omega\right)}\right]$ é o tensor que descreve a A3F. Embora as regras de seleção por A1F e A3F sejam as mesmas, foi incluída uma somatória a mais, separando processos de A1F e A3F para ficar em uma linguagem mais didática. A partir desses coeficientes podemos determinar um parâmetro puramente molecular chamado de seção de choque de absorção de um, dois e três fótons. Para tanto, devemos calcular as respectivas probabilidades. A probabilidade do processo é descrita pelo módulo ao quadrado do respectivo coeficiente da expansão perturbativa. Dessa forma, temos que:

$$P_{A1F}(t) = \left|C_\alpha^{(1)}(t)\right|^2 = \left(\frac{A_0}{\hbar c}\right)^2\left|S_{\alpha g}^{(1)}\right|^2 4\frac{sen^2\left[\left(\omega_{\alpha g}-\omega\right)t/2\right]}{\left(\omega_{\alpha g}-\omega\right)^2}, \quad (2.10)$$

$$P_{A2F}(t) = \left|C_n^{(2)}(t)\right|^2 = \left(\frac{A_0^2}{\hbar^2 c^2}\right)^2\left|S_{ng}^{(2)}\right|^2\frac{sen^2\left[\left(\omega_{ng}-2\omega\right)t/2\right]}{\left(\omega_{ng}-2\omega\right)^2} \quad (2.11)$$

$$P_{A3F}(t)=\left|C_k^{(3)}(t)\right|^2=\left(\frac{A_0^3}{\hbar^3c^3}\right)^2\left|S_{kg}^{(3)}\right|^2\frac{sen^2\left[\left(\omega_{kg}-3\omega\right)t/2\right]}{\left(\omega_{kg}-3\omega\right)^2} \tag{2.12}$$

As três equações (Eq. 2.10-2.12) possuem um termo em comum, que carrega a dependência temporal da probabilidade entre a interação dos fótons com o meio material. Se tomarmos o limite dessa parte temporal quando t→∞, ou seja, observarmos como se comporta a probabilidade após a interação da radiação com o meio material, temos que:

$$\lim_{t\to\infty}\left(4\frac{sen\left(\left(\omega_{gf}-2\omega\right)t/2\right)}{\left(\omega_{gf}-2\omega\right)^2}\right)=2\pi t\delta\left(\omega_{gf}-2\omega\right) \tag{2.13}$$

Logo,

$$P_{A1F}(t)=\left(\frac{A_0}{\hbar c}\right)^2\left|S_{\alpha g}^{(1)}\right|^2 2\pi t\delta\left(\omega_{\alpha g}-\omega\right), \tag{2.14}$$

$$P_{A2F}(t)=\left(\frac{A_0^2}{\hbar^2c^2}\right)^2\left|S_{ng}^{(2)}\right|^2 2\pi t\delta\left(\omega_{ng}-2\omega\right) \tag{2.15}$$

$$P_{A3F}(t)=\left(\frac{A_0^3}{\hbar^3c^3}\right)^2\left|S_{kg}^{(3)}\right|^2 2\pi t\delta\left(\omega_{kg}-3\omega\right) \tag{2.16}$$

Nesse caso, observamos que todas as probabilidades aumentam linearmente com o tempo. Além disso, a função delta indica que as transições são possíveis apenas se a soma das energias dos fótons está em ressonância com a energia da transição eletrônica. Através das equações de probabilidade (Eq. 2.14-2.16) é possível escrever as equações que descrevem a população que é promovida para estados excitados via A1F, A2F e A3F em função do tempo, isto é (45):

$$\mathrm{N}_f(t)=\mathrm{N}_i(0)\left|C_f^N\right|^2, \tag{2.17}$$

em que $\mathrm{N}_i(0)$ é a população do estado inicial no tempo t = 0. No entanto, do ponto de vista prático é necessário levar em conta a largura do pulso laser e a largura do estado eletrônico populado devido as vibrações moleculares. Estes parâmetros nem sempre são bem definidos, mas sim distribuídos em certos intervalos de acordo com as funções, $g_f(\omega)$ e $g_L(\omega)$, que satisfazem a seguinte relação:

$$\int g_f\left(\omega_{fg}\right)d\omega_{fg} = \int g_L(\omega)d\omega = 1 \tag{2.18}$$

Utilizando esta definição podemos reescrever a Eq. (2.17) da seguinte forma:

$$\mathrm{N}_f(t) = \mathrm{N}_i(0)\int_0^\infty\int_0^\infty \left|C_f^N\right|^2 g_f\left(\omega_{fg}\right)g_L(\omega)d\omega_{fg}d\omega. \tag{2.19}$$

Assumindo que as componentes de frequência entre a largura do pulso e do estado eletrônico não interagem umas com as outras (processo degenerado), e ainda que a largura espectral do pulso laser seja muito mais estreita que a largura de linha dos estados eletrônicos, obtém-se:

$$\mathrm{N}_\alpha(t) = \mathrm{N}_g(0)2\pi t\left(\frac{A_0\omega}{\hbar c}\right)^2\left|S_{\alpha g}^{(1)}\right|^2 g_\alpha(\omega) \tag{2.20}$$

$$\mathrm{N}_n(t) = \mathrm{N}_g(0)2\pi t\left(\frac{A_0^2\omega^2}{\hbar^2 c^2}\right)^2\left|S_{ng}^{(2)}\right|^2 g_n(2\omega) \tag{2.21}$$

$$\mathrm{N}_k(t) = \mathrm{N}_g(0)2\pi t\left(\frac{A_0^3\omega^3}{\hbar^3 c^3}\right)^2\left|S_{kg}^{(3)}\right|^2 g_k(3\omega) \tag{2.22}$$

É conveniente escrever as Eqs. (2.20-2.22) em forma de equações de taxa, as quais fornecem a evolução temporal da população entre os estados. Assim:

$$W_{\alpha g}^{(1)} = \frac{1}{\mathrm{N}_g(0)}\frac{d\mathrm{N}_\alpha(t)}{dt} = 2\pi\left(\frac{A_0\omega}{\hbar c}\right)^2\sum_\alpha\left|\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{\alpha g}\right|^2 g_\alpha(\omega) \tag{2.23}$$

$$W_{ng}^{(2)} = \frac{1}{\mathrm{N}_g(0)} \frac{d\mathrm{N}_n(t)}{dt} = 2\pi \left(\frac{A_0^2 \omega^2}{\hbar^2 c^2} \right)^2 \left[\left| \sum_{\alpha,n} \frac{(\hat{e} \bullet \vec{\mu}_{n\alpha})(\vec{\mu}_{\alpha g} \bullet \hat{e})}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \right] g_n(2\omega) \tag{2.24}$$

$$W_{kg}^{(3)} = \frac{1}{\mathrm{N}_g(0)} \frac{d\mathrm{N}_k(t)}{dt} = 2\pi \left(\frac{A_0^3 \omega^3}{\hbar^3 c^3} \right)^2 \left[\left| \sum_{\alpha,n,k} \frac{(\hat{e} \bullet \vec{\mu}_{kn})(\hat{e} \bullet \vec{\mu}_{n\alpha})(\vec{\mu}_{\alpha g} \bullet \hat{e})}{(\omega_{\alpha g} - \omega)^2 (\omega_{ng} - 2\omega)^2} \right|^2 \right] g_k(3\omega) \tag{2.25}$$

Um parâmetro puramente molecular para a absorção não-linear é a seção de choque de absorção de multi-fótons, que pode ser obtida pela razão entre a taxa de transição e o fluxo de fótons elevado ao número de fótons envolvidos no processo (45), ou seja,

$$\sigma_{fi}^{(N)} = \frac{W_{fi}^{(N)}}{\phi^N} \tag{2.26}$$

No sistema CGS de unidades, o fluxo de fótons é dado por:

$$\phi = \frac{\omega^2 A_0^2}{4\pi c \hbar \omega} \tag{2.27}$$

Dessa forma:

$$\sigma_{\alpha g}^{(1)} = 2 \frac{(2\pi)^3}{hc} \omega \left| \sum_{\alpha} \hat{e} \bullet \vec{\mu}_{\alpha g} \right|^2 g_\alpha(\omega) \tag{2.28}$$

$$\sigma_{ng}^{(2)} = 4 \frac{(2\pi)^5}{(hc)^2} \omega^2 \left[\left| \sum_{\alpha,n} \frac{(\hat{e} \bullet \vec{\mu}_{n\alpha})(\vec{\mu}_{\alpha g} \bullet \hat{e})}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \right] g_n(2\omega) \tag{2.29}$$

$$\sigma_{kg}^{(3)} = 8 \frac{(2\pi)^7}{(hc)^3} \omega^3 \left[\left| \sum_{\alpha,n,k} \frac{(\hat{e} \bullet \vec{\mu}_{kn})(\hat{e} \bullet \vec{\mu}_{n\alpha})(\vec{\mu}_{\alpha g} \bullet \hat{e})}{(\omega_{\alpha g} - \omega)(\omega_{ng} - 2\omega)} \right|^2 \right] g_k(3\omega) \tag{2.30}$$

Com $\vec{\mu}_{fi}$ representando os momentos de dipolo de transição. Contudo, as Eqs. (2.29) e (2.30) levam a um comportamento não físico quando $\omega_{\alpha g} = \omega$ e $\omega_{ng} = \omega$, ou seja, a seção de

choque de absorção torna-se infinitamente grande. Esse comportamento pode ser evitado introduzindo um fator de amortecimento fenomenológico, $\Gamma_{fi}(\omega)$, o qual está associado a largura de linha do estado eletrônico. Além disso, é conveniente introduzir um fator de campo local ($L=\frac{n^2+3}{3}$ ou $L=\frac{3n^2}{2n^2+1}$ que é o fator de campo local de Lorentz e Onsager, respectivamente, e n é o índice de refração do solvente) que leva em conta a interação do cromóforo com o solvente. Assim, temos que:

$$\sigma_{ng}^{(2)}=4\frac{(2\pi)^5}{(hc)^2}\omega^2L^4\left[\left|\sum_{\alpha,n}\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{n\alpha})(\vec{\mu}_{\alpha g}\bullet\hat{e})}{(\omega_{\alpha g}-\omega)-i\Gamma_{\alpha g}(\omega)}\right|^2\right]g_n(2\omega), \tag{2.31}$$

$$\sigma_{kg}^{(3)}=8\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\omega^3L^6\left[\left|\sum_{\alpha,n,k}\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{kn})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{n\alpha})(\vec{\mu}_{\alpha g}\bullet\hat{e})}{\left[(\omega_{\alpha g}-\omega)-i\Gamma_{\alpha g}(\omega)\right]\left[(\omega_{ng}-2\omega)-i\Gamma_{ng}(\omega)\right]}\right|^2\right]g_k(3\omega). \tag{2.32}$$

As Eq. (2.28), (2.31) e (2.32) descrevem a seção de choque de A1F, A2F e A3F respectivamente. Nas próximas seções as regras de seleção bem como modelos de níveis de energia simplificados serão descritos, e a partir deles serão derivadas as equações que foram usadas para modelar os espectros não-lineares.

2.4 REGRAS DE SELEÇÃO

De acordo com a aproximação de dipolo elétrico, a intensidade da A2F entre o estado fundamental e um estado final é determinada pela seguinte expressão:

$$S_{ng}^{(2)}=\sum_{\alpha,n}\left[\frac{\omega_{\alpha g}\omega_{n\alpha}\left(\hat{e}\bullet\langle n|e\vec{r}|\alpha\rangle\right)\left(\langle\alpha|e\vec{r}|g\rangle\bullet\hat{e}\right)}{\omega_{\alpha g}-\omega}\right]. \tag{2.33}$$

Se a molécula for centrossimétrica, então as funções de onda correspondente a níveis de energia diferentes também possuem algum grau de simetria, o qual limita o número de transições radiativas entre os níveis de energia. Em particular, funções de onda ψ de

moléculas centrossimétricas podem ter a mesma simetria (paridade *gerade*) ou simetria diferentes (paridade *ungerade*), em que cada caso é obedecido às seguintes relações (39):

$$\begin{aligned} \psi_g(r) &= \psi_g(-r), \\ \psi_u(r) &= -\psi_u(-r). \end{aligned} \tag{2.34}$$

Dois casos diferentes são possíveis: o nível fundamental (g) e final (n) terem paridades diferentes ou terem paridades iguais. No primeiro caso, um material que tenha um nível intermediário com paridade igual a qualquer dos estados envolvidos na transição, pelo menos um dos multiplicadores na Eq. (2.33) será igual a zero. No segundo caso, se a simetria do nível intermediário é diferente do estado fundamental e excitado final, ambos os multiplicadores são diferentes de zero. Correspondentemente, em moléculas centrossimétricas a A2F ocorre apenas se o estado inicial e final possuírem a mesma paridade, isto é, *gerade→gerade* ou *ungerade→ungerade*. Transições por A2F entre níveis com paridade diferentes são proibidas por aproximação de dipolo.

Desde que o estado fundamental tenha paridade *gerade*, às transições por A2F do nível fundamental são permitidas apenas para outros níveis de paridade *gerade*. Além disso, transições permitidas são sempre muito mais fortes que transições proibidas (transições proibidas sempre podem ser fracamente permitidas, por exemplo, por aproximação de quadrupolo), ou seja, as bandas de A2F *gerade→gerade* apresentam maiores magnitudes na seção de choque (46).

Note que as regras para A1F são opostas, *gerade→ungerade* ou *ungerade→gerade*. Assim, a espectroscopia por A2F é complementar a espectroscopia por A1F, permitindo investigar outros níveis de energia. Se a molécula não possui um centro de simetria então a simetria de seus níveis de energia não podem ser precisamente definidos e ambos os tipos de transições são permitidas entre diferentes níveis. Embora as regras de seleção por paridade para A3F sejam as mesmas para A1F, a espectroscopia de A3F pode revelar ainda mais informações acerca da estrutura eletrônica de moléculas. Por exemplo, há transições *gerade→ungerade* em moléculas centrossimétricas que são permitidas por paridade, mas ainda são proibidas por A1F por outras considerações de simetria (39). No caso dessas transições, elas tornam-se permitidas por absorção de mais altas ordens como absorção simultânea de três fótons (46, 47). Além disso, espectroscopia por A3F também permite a observação de uma grande diversidade de transições vibrônicas que não são acessíveis por A1F (46).

2.5 MODELOS DE NÍVEIS DE ENERGIA

As expressões para a seção de choque de AMF (Eq. 2.28, 2.31 e 2.32) incluem valores dos momentos de dipolo de transição, das frequências de transições para todos os estados eletrônicos excitados e das respectivas larguras de linha. Na prática, apenas uma pequena fração desta informação é obtida através do experimento, uma vez que estados mais energéticos são particularmente difíceis de serem completamente caracterizados. Além disso, em muitas situações uma interpretação quantitativa conveniente do espectro de seção de choque de AMF medido experimentalmente pode ser descrito considerando apenas poucos estados de energia. Neste caso, se nem todos os parâmetros podem ser determinados ou estimados de medidas lineares independentes, o ajuste teórico dos espectros de AMF pode fornecer parâmetros importantes a respeito da estrutura eletrônica de compostos. Neste sentido, foi utilizado no presente trabalho o modelo de soma de estados essenciais (levando em consideração apenas poucos níveis de energia) para diferentes simetrias apresentadas pelos compostos orgânicos.

2.5.1 MOLÉCULAS CENTROSSIMÉTRICAS

Moléculas centrossimétricas (ou seja, que possuem um centro de inversão) possuem duas propriedades extremamente importantes que influenciam diretamente no espectro de AMF: (i) transições eletrônicas entre níveis de energia seguem as regras de seleção por paridade, conforme discutido na seção anterior; (ii) o momento de dipolo estático é igual a zero ($\mu_{gg} = \mu_{ff} = 0$). Neste caso, se considerarmos um sistema de três níveis de energia com um estado fundamental (*g*), um estado permitido por A1F (*α=e'*) e, por conseguinte, A3F (*k=e'*) e um estado permitido por A2F (*n=e* para os processos de A1F e A2F e *n=e''* para o processo de A2F), a expressão para a seção de choque para uma molécula centrossimétrica é dada por:

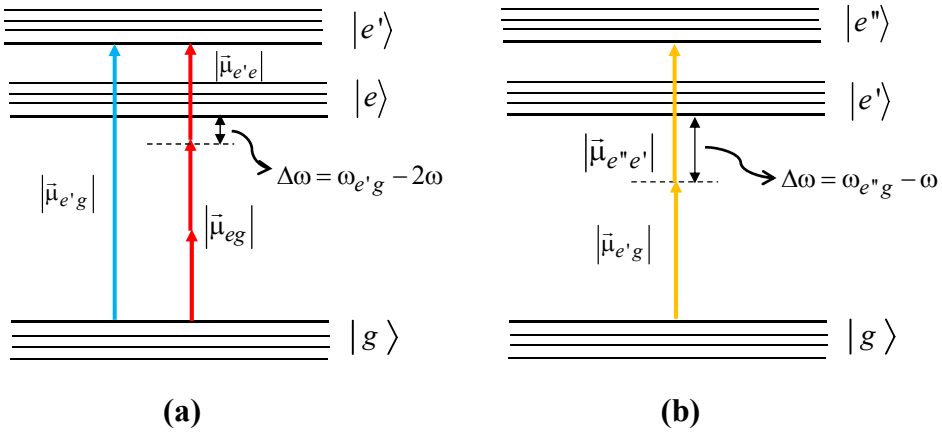

Figura 2.2 – Diagrama representativo do modelo de soma de estados com três níveis de energia para o processo de (a) A1F e A3F e (b) A2F considerando moléculas centrossimétricas.

$$\sigma_{\alpha g}^{(1)} = 2\frac{(2\pi)^3}{hc}\omega\left|\sum_{\alpha=g,e'}\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{\alpha g}\right)\right|^2 g_\alpha(\omega) = 2\frac{(2\pi)^3}{hc}\omega L^2\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g}\right)^2 g_{e'}(\omega), \tag{2.35}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{ng}^{(2)}(\omega) = \frac{4(2\pi)^5}{(hc)^2}\omega^2 L^4\left|\sum_{\substack{\alpha=g,e'\\ n=g,e''}}\left[\frac{\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{\alpha g}\right)\left(\vec{\mu}_{n\alpha}\bullet\hat{e}\right)}{\omega_{\alpha g}-\omega+i\Gamma_{\alpha g}(\omega)}\right]\right|^2 g_n(2\omega) = \\ \frac{4(2\pi)^5}{(hc)^2}\omega^2 L^4\left[\frac{\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g}\right)^2\left(\vec{\mu}_{e''e'}\bullet\hat{e}\right)^2}{\left(\omega_{e'g}-\omega\right)^2+\Gamma_{e'g}^2(\omega)}\right]g_{e''}(2\omega),\end{aligned} \tag{2.36}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{kg}^{(3)} = 8\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\omega^3 L^6\left|\sum_{\substack{\alpha=g,e'\\ n=g,e\\ k=g,e'}}\left[\frac{\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{kn}\right)\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{n\alpha}\right)\left(\vec{\mu}_{\alpha g}\bullet\hat{e}\right)}{\left[\left(\omega_{\alpha g}-\omega\right)-i\Gamma_{\alpha g}(\omega)\right]\left[\left(\omega_{ng}-2\omega\right)-i\Gamma_{ng}(\omega)\right]}\right]\right|^2 g_k(3\omega) = \\ 8\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\omega^3 L^6\left\{\left[\frac{\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e}\right)^4\left(\vec{\mu}_{eg}\bullet\hat{e}\right)^2}{\left[\left(\omega_{eg}-2\omega\right)^2+\Gamma_{eg}^2(\omega)\right]}\right]g_{e'}(3\omega)\right\}.\end{aligned} \tag{2.37}$$

Neste caso, foi levado em consideração, como descrito anteriormente, que em moléculas centrossimétricas o momento de dipolo estático é igual a zero ($\left|\vec{\mu}_{gg}\right| = \left|\vec{\mu}_{ff}\right| = 0$).

Outro parâmetro importante é que a seção de choque de AMF depende da polarização da fonte de luz de excitação e dos vetores dos momentos de dipolo de transição. Em um meio

isotrópico, tal como uma solução, em que a molécula está randomicamente orientada com respeito a polarização do feixe de excitação, a média sobre todas as direções do momento de dipolo molecular, considerando o feixe polarizado linearmente, nos leva as seguintes relações (47):

$$\left\langle \left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g}\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{3}\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|^2, \tag{2.38}$$

$$\left\langle \left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e''e'}\right)^2 \left(\vec{\mu}_{e'g}\bullet\hat{e}\right)^2 \right\rangle = \frac{\left[2\cos^2(\xi)+1\right]}{15}\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|^2 \left|\vec{\mu}_{e''e'}\right|^2, \tag{2.39}$$

$$\left\langle \left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g}\right)^6 \right\rangle = \frac{1}{7}\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|^6, \tag{2.40}$$

$$\left\langle \left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e}\right)^4 \left(\vec{\mu}_{eg}\bullet\hat{e}\right)^2 \right\rangle \approx \frac{\left[4\cos^2(\xi)+1\right]}{35}\left|\vec{\mu}_{eg}\right|^2 \left|\vec{\mu}_{e'e}\right|^4. \tag{2.41}$$

Sendo ξ o ângulo entre os momentos de dipolo de transição. Também é conveniente escolher a largura de linha do estado eletrônico como Gaussiana ou Lorentziana. Escolhendo uma largura de linha Lorentziana como:

$$g_f(N\omega) = \frac{\Gamma_{fg}(N\omega)}{\pi\left(\left(\omega_{fg}-N\omega\right)^2 + \Gamma_{fg}^2(N\omega)\right)} \tag{2.42}$$

em que $\Gamma_{gf}(N\omega)$ representa a metade da largura de linha a meia altura (do inglês: *Half Width at Half Maximum* - HWHM) associada a transição eletrônica. Por outro lado, no caso de uma forma de linha gaussiana, $\Gamma_{gf}(N\omega)$ descreve a largura completa a meia altura (do inglês: *Full Width at Half Maximum* - HWHM). Assim, as seções de choque de AMF em um meio isotrópico ficam descritas por:

$$\sigma_{e'g}^{(1)} = \frac{2}{3\pi}\frac{(2\pi)^3}{hc}\omega L^2\left[\frac{\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|^2 \Gamma_{e'g}(\omega)}{\left(\omega_{e'g}-\omega\right)^2 + \Gamma_{e'g}^2(\omega)}\right], \tag{2.43}$$

$$\sigma_{e''g}^{(2)}(\omega)=\frac{4(2\pi)^5}{\pi(hc)^2}L^4\frac{\left[2\cos^2(\xi)+1\right]}{15}\left\{\frac{\omega^2}{\left((\omega_{e'g}-\omega)^2+\Gamma_{e'g}^2(\omega)\right)}\left[\frac{\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|^2\left|\vec{\mu}_{e''e'}\right|^2\Gamma_{e''g}(2\omega)}{(\omega_{e''g}-2\omega)^2+\Gamma_{e''g}^2(2\omega)}\right]\right\}, \tag{2.44}$$

$$\sigma_{e'g}^{(3)}=\frac{8}{\pi}\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}L^6\omega^3\frac{\left[4\cos^2(\xi)+1\right]}{35}\frac{\omega^3}{\left[(\omega_{eg}-2\omega)^2+\Gamma_{eg}^2(\omega)\right]}\left[\frac{\left|\vec{\mu}_{e'e}\right|^4\left|\vec{\mu}_{eg}\right|^2\Gamma_{e'g}(3\omega)}{\left[(\omega_{e'g}-3\omega)^2+\Gamma_{e'g}^2(3\omega)\right]}\right]. \tag{2.45}$$

Assumindo que os momentos de dipolo são paralelos, podemos reescrever as equações para as seções de choque de AMF final para moléculas centrossimétricas como:

$$\sigma_{e'g}^{(1)}=\frac{2}{3\pi}\frac{(2\pi)^3}{hc}L^2\omega\left[\frac{\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|^2\Gamma_{e'g}(\omega)}{(\omega_{e'g}-\omega)^2+\Gamma_{e'g}^2(\omega)}\right], \tag{2.46}$$

$$\sigma_{e''g}^{(2)}(\omega)=\frac{4(2\pi)^5}{5\pi(hc)^2}L^4\left\{\frac{\omega^2}{\left((\omega_{e'g}-\omega)^2+\Gamma_{e'g}^2(\omega)\right)}\left[\frac{\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|^2\left|\vec{\mu}_{e''e'}\right|^2\Gamma_{e''g}(2\omega)}{(\omega_{e''g}-2\omega)^2+\Gamma_{e''g}^2(2\omega)}\right]\right\}, \tag{2.47}$$

$$\sigma_{e'g}^{(3)}=\frac{8}{7\pi}\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}L^6\left\{\frac{\omega^3}{\left[(\omega_{eg}-2\omega)^2+\Gamma_{eg}^2(\omega)\right]}\left[\frac{\left|\vec{\mu}_{e'e}\right|^4\left|\vec{\mu}_{eg}\right|^2\Gamma_{e'g}(3\omega)}{\left[(\omega_{e'g}-3\omega)^2+\Gamma_{e'g}^2(3\omega)\right]}\right]\right\}. \tag{2.48}$$

Observe que nas Eqs. (2.47) e (2.48) há um termo fora do colchete em ambos os casos, que descreve uma importante característica dos espectros não-lineares. Por exemplo, em um processo de A2F, em que há um estado intermediário real permitido por A1F, se a energia da transição for muito próxima da energia do primeiro fóton incidente, o denominador do termo fora do colchete fica muito pequeno e, consequentemente, o efeito torna-se muito pronunciado. Esse efeito é conhecido como engrandecimento ressonante. O mesmo ocorre para o processo de A3F, embora esse efeito seja muito menos provável devido a relação entre a energia do fóton (para A3F) e a configuração eletrônica do material. Contudo, observa-se que na Eq. (2.48) há um termo dentro da chave que descreve a possível contribuição de um estado intermediário real permitido por A2F. Neste caso, se há no material um estado permitido por A2F intermediário, observa-se que a seção de choque de A3F é engrandecida

quando dois fótons aproximam-se do estado permitido por A2F. A Fig. 2.3 ilustra o efeito de engrandecimento por A2F e A3F considerando alguns valores característicos de transições eletrônicas em compostos orgânicos. A diferença entre a magnitude dos efeitos de engrandecimento por A2F e A3F se deve ao fato de que, a transição por dois fótons ocorre em regiões mais energéticas que àquelas por três fótons.

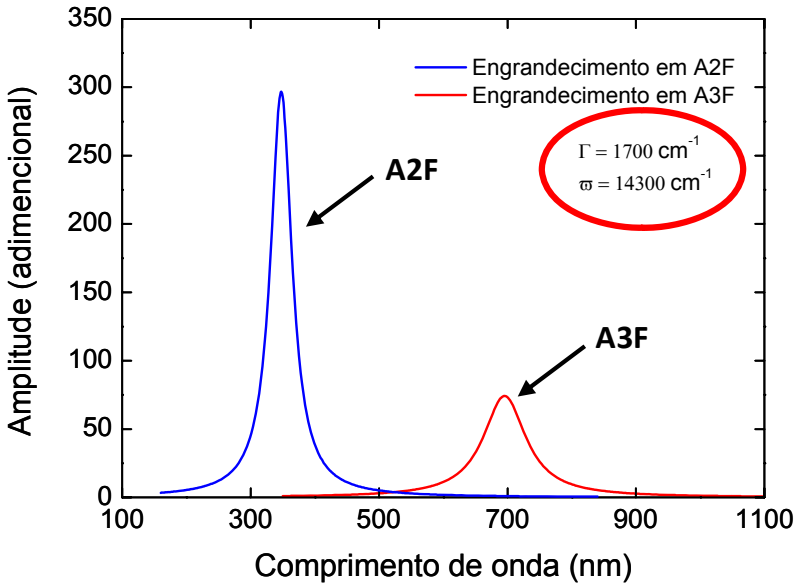

Figura 2.3– Efeito de engrandecimento ressonante para os processos de A2F e A3F considerando valores característicos de transições eletrônicas como ω=14300 cm^{-1} e Γ = 1700 cm^{-1}.

É necessário salientar que o efeito de engrandecimento ressonante por A3F também pode ocorrer no caso em que há um estado intermediário real permitido por A1F. Neste caso, o primeiro termo no denominador da Eq. (3.37) domina o efeito óptico não-linear.

2.5.2 MOLÉCULAS NÃO CENTROSSIMÉTRICAS

Se uma molécula não possui um centro de inversão, ambos os estados inicial e final possuem um momento de dipolo estático. Neste caso, é necessário levar em consideração todos os níveis de energia intermediários, como mostrado na Fig. 2.4. Além disso, moléculas não centrossimétricas não seguem a regra de seleção por paridade e estados permitidos por A1F (ou A3F) na maioria dos casos também são permitidos por A2F. Neste caso temos que:

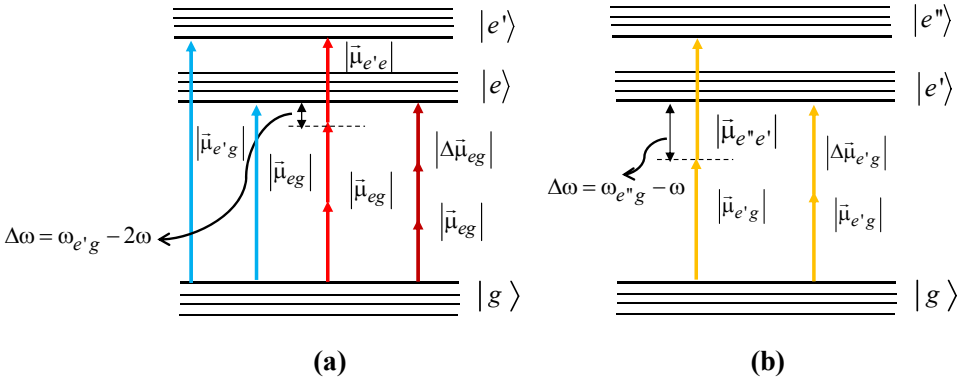

Figura 2.4 – Diagrama representativo do modelo de soma de estados com três níveis de energia para o processo de (a) A1F e A3F e (b) A2F considerando moléculas não centrossimétricas.

$$\sigma_{ng}^{(2)}(\omega) = \frac{4(2\pi)^5}{(hc)^2}\omega^2 L^4 \left| \sum_{\substack{\alpha=g,e',e'' \\ n=g,e',e''}} \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{\alpha g})(\vec{\mu}_{n\alpha}\bullet\hat{e})}{\omega_{\alpha g} - \omega + i\Gamma_{\alpha g}(\omega)} \right] \right|^2 g_n(2\omega) =$$
$$\frac{4(2\pi)^5}{(hc)^2}\omega^2 L^4 \left| \left[\left(\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{gg})(\vec{\mu}_{e''g}\bullet\hat{e})}{-\omega} + \frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})(\vec{\mu}_{e''e'}\bullet\hat{e})}{\omega_{e'g} - \omega + i\Gamma_{e'g}(\omega)} + \frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e''g})(\vec{\mu}_{e''e''}\bullet\hat{e})}{\omega_{e''g} - \omega + i\Gamma_{e''g}(\omega)} \right) \right] \right|^2 g_{e''}(2\omega), \tag{2.49}$$

$$\sigma_{kg}^{(3)} = 8\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\omega^3 L^6 \left| \sum_{\substack{\alpha=g,e,e' \\ n=g,e,e' \\ k=g,e,e'}} \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{kn})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{n\alpha})(\vec{\mu}_{\alpha g}\bullet\hat{e})}{\left[(\omega_{\alpha g} - \omega) - i\Gamma_{\alpha g}(\omega)\right]\left[(\omega_{ng} - 2\omega) - i\Gamma_{ng}(\omega)\right]} \right] \right|^2 g_k(3\omega) =$$
$$8\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\omega^3 L^6 \left\{ \left| \begin{array}{l} \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{gg})^2}{2\omega^2} \right] - \\ \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{eg})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{gg})}{\omega\left[(\omega_{eg} - 2\omega) - i\Gamma_{eg}(\omega)\right]} \right] - \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e'})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{gg})}{\omega\left[(\omega_{e'g} - 2\omega) - i\Gamma_{e'g}(\omega)\right]} \right] - \\ \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})^3}{2\omega\left[(\omega_{e'g} - \omega) - i\Gamma_{e'g}(\omega)\right]} \right] - \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{eg})^2}{2\omega\left[(\omega_{eg} - \omega) - i\Gamma_{eg}(\omega)\right]} \right] + \\ \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e'})^2(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})}{\left[(\omega_{e'g} - \omega) - i\Gamma_{e'g}(\omega)\right]\left[(\omega_{e'g} - 2\omega) - i\Gamma_{e'g}(\omega)\right]} \right] + \\ \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e})^2(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})}{\left[(\omega_{e'g} - \omega) - i\Gamma_{e'g}(\omega)\right]\left[(\omega_{eg} - 2\omega) - i\Gamma_{eg}(\omega)\right]} \right] + \\ \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e'})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{eg})}{\left[(\omega_{eg} - \omega) - i\Gamma_{eg}(\omega)\right]\left[(\omega_{e'g} - 2\omega) - i\Gamma_{e'g}(\omega)\right]} \right] + \\ \left[\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{ee})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{eg})}{\left[(\omega_{eg} - \omega) - i\Gamma_{eg}(\omega)\right]\left[(\omega_{eg} - 2\omega) - i\Gamma_{eg}(\omega)\right]} \right] \end{array} \right|^2 \right\} g_{e'}(3\omega). \tag{2.50}$$

Em que $\vec{\mu}_{gg}$ e $\vec{\mu}_{e''e''}$ são os momentos de dipolo permanente dos estados inicial e final, respectivamente. Em moléculas não centrossimétricas, ambas as transições por um e dois fótons são permitidas por qualquer dos níveis de energia, ou seja, $\left|\vec{\mu}_{gf}\right| \neq 0$. Isso porque no caso de moléculas centrossimétricas não apenas os momentos de dipolo estáticos $\left|\vec{\mu}_{ff}\right|$ e $\left|\vec{\mu}_{gg}\right|$ são iguais a zero, mas o momento de dipolo de transição entre o estado fundamental e excitado também é. Isso porque transições por A1F entre o estado fundamental e final ($g \rightarrow f$) é proibida por regras de seleção por paridade. Uma simplificação adicional, $\omega_{e''g} - \omega \gg \Gamma_{e''g}$, pode ser realizada uma vez que o nível de energia final nunca está em ressonância com os fótons de excitação em um processo de A2F degenerado. Levando em conta ainda que em um processo degenerado, $\omega_{e''g} - \omega = 2\omega - \omega = \omega$ para o processo de A2F e $\omega_{e'g} - \omega = 3\omega - \omega = 2\omega$ para o processo de A3F, podem-se reescrever as Eqs. (2.49) e (2.50) da seguinte forma:

$$\sigma_{e''g}^{(2)}(\omega) = \frac{4(2\pi)^5}{(hc)^2}\omega^2 L^4 \left|\left[\left(\frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})(\vec{\mu}_{e''e'}\bullet\hat{e})}{\omega_{e'g} - \omega + i\Gamma_{e'g}(\omega)} + \frac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e''g})(\Delta\vec{\mu}_{e''g}\bullet\hat{e})}{\omega}\right)\right]\right|^2 g_{e''}(2\omega), \tag{2.51}$$

$$\sigma_{e'g}^{(3)}(\omega) = 8\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\omega^3 L^6 \left\{\left|\begin{array}{l} \left[\dfrac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{ee})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{eg})}{\left[(\omega_{eg}-\omega)-i\Gamma_{eg}(\omega)\right]\left[(\omega_{eg}-2\omega)-i\Gamma_{eg}(\omega)\right]}\right] + \\ + \left[\dfrac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})(\hat{e}\bullet\Delta\vec{\mu}_{e'g})^2}{2\omega^2}\right] - \left[\dfrac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})^3}{4\omega^2}\right] + \\ + \left[\dfrac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e})^2(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})}{2\omega\left[(\omega_{eg}-2\omega)-i\Gamma_{eg}(\omega)\right]}\right] - \left[\dfrac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{eg})^2(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g})}{2\omega\left[(\omega_{eg}-\omega)-i\Gamma_{eg}(\omega)\right]}\right] - \\ - \left[\dfrac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{eg})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{gg})}{\omega\left[(\omega_{eg}-2\omega)-i\Gamma_{eg}(\omega)\right]}\right] + \left[\dfrac{(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e'})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'e})(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{eg})}{\omega\left[(\omega_{eg}-\omega)-i\Gamma_{eg}(\omega)\right]}\right] \end{array}\right|^2\right\} g_{e'}(3\omega). \tag{2.52}$$

Em que $\Delta\vec{\mu}_{e''g}$ é a diferença entre os momentos de dipolo permanente, $\Delta\vec{\mu}_{e''g} = \vec{\mu}_{e''e''} - \vec{\mu}_{gg}$. Finalmente, desenvolvendo o módulo ao quadrado das Eqs. (2.51) e (2.52), obtêm-se:

$$\sigma_{e''g}^{(2)}(\omega)=\frac{4(2\pi)^5}{(hc)^2}\omega^2L^4\left[\left(\begin{array}{l}\dfrac{\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e''g}\right)^2\left(\Delta\vec{\mu}_{e''g}\bullet\hat{e}\right)^2}{\omega^2}+\dfrac{\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g}\right)^2\left(\vec{\mu}_{e''e'}\bullet\hat{e}\right)^2}{\left(\omega_{e'g}-\omega\right)^2+\Gamma_{e'g}^2(\omega)}+\\ 2\dfrac{\left(\vec{\mu}_{e''e'}\bullet\hat{e}\right)\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g}\right)\left(\vec{\mu}_{e''g}\bullet\hat{e}\right)\left(\Delta\vec{\mu}_{e'g}\bullet\hat{e}\right)}{\omega\left[\left(\omega_{e'g}-\omega\right)^2+\Gamma_{e'g}^2(\omega)\right]}\left(\omega_{e'g}-\omega\right)\end{array}\right)\right]g_{e''}(2\omega). \tag{2.53}$$

$$\sigma_{e'g}^{(3)}(\omega)\approx\frac{2}{7}\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\omega^3L^6\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\left(\left|\vec{\mu}_{eg}\right|\left|\Delta\vec{\mu}_{eg}\right|^2-\dfrac{\left|\vec{\mu}_{eg}\right|^3}{2}\right)^2}{\omega^4}+\\ \left[\dfrac{\left(\left|\vec{\mu}_{e'e}\right|^2\left|\vec{\mu}_{eg}\right|+2\left|\vec{\mu}_{e'e}\right|\left|\vec{\mu}_{eg}\right|\left|\Delta\vec{\mu}_{eg}\right|\right)^2}{\omega^2\left[\left(\omega_{eg}-2\omega\right)^2+\Gamma_{eg}^2(\omega)\right]}\right]+\\ +\dfrac{2\left(\omega_{eg}-2\omega\right)\left|\vec{\mu}_{e'e}\right|\left|\vec{\mu}_{eg}\right|}{\omega^3\left[\left(\omega_{eg}-2\omega\right)^2+\Gamma_{eg}^2(\omega)\right]}\left(\begin{array}{l}\left|\vec{\mu}_{e'e}\right|\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|\left|\Delta\vec{\mu}_{eg}\right|^2+2\left|\Delta\vec{\mu}_{eg}\right|^3\left|\vec{\mu}_{eg}\right|\\ -\dfrac{\left|\vec{\mu}_{e'e}\right|\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|\left|\vec{\mu}_{eg}\right|^2}{2}-\left|\Delta\vec{\mu}_{eg}\right|\left|\vec{\mu}_{eg}\right|^3\end{array}\right)\end{array}\right\}g_{e'}(3\omega). \tag{2.54}$$

O primeiro termo das Eqs. (2.53) e (2.54) corresponde a uma transição em um sistema de dois níveis com uma mudança no momento de dipolo permanente, associado à transição multifotônica para o estado de mais baixa energia. Por outro lado, o segundo termo descreve a transição em um sistema de três níveis com um estado intermediário real permitido por A1F e A2F, respectivamente. Neste caso, o estado intermediário possui uma contribuição efetiva para o efeito de engrandecimento ressonante da não linearidade. O terceiro e último termo corresponde a uma interferência entre as duas primeiras contribuições. Note que, dependendo da posição do estado intermediário e da combinação entre os momentos de dipolo o último termo pode contribuir positivamente ou negativamente para a seção de choque de AMF. Se a transição do estado intermediário real está exatamente na metade do caminho ou a dois terços para o estado excitado final, a contribuição do termo de interferência será nula para o processo de A2F e A3F, respectivamente.

Um caso particular das Eqs. (2.53) e (2.54) extremamente importante é quando o nível intermediário pode ser desprezado. Isso é possível se a variação do momento de dipolo permanente é muito maior do que os momentos de dipolo de transição; e quando os fótons de excitação estão distantes da ressonância com o nível intermediário. Neste caso, a Eq. (2.53) e (2.54) podem ser reescritas para uma forma bastante simples:

$$\sigma_{e''g}^{(2)}(\omega)=\frac{4(2\pi)^5}{(hc)^2}L^4\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e''g}\right)^2\left(\Delta\vec{\mu}_{e''g}\bullet\hat{e}\right)^2 g_{e''}(2\omega), \tag{2.55}$$

$$\sigma_{e'g}^{(3)}=8\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\frac{1}{4\omega}L^6\left(\hat{e}\bullet\vec{\mu}_{e'g}\right)^2\left(\hat{e}\bullet\Delta\vec{\mu}_{e'g}\right)^4 g_{e'}(3\omega). \tag{2.56}$$

Novamente, considerando um meio isotrópico e a média sobre todas as direções de polarizações, e supondo que os momentos de dipolo sejam paralelos, temos que:

$$\sigma_{e''g}^{(2)}(\omega)=\frac{4}{5}\frac{(2\pi)^5}{(hc)^2}L^4\left|\vec{\mu}_{e''g}\right|^2\left|\Delta\vec{\mu}_{e''g}\right|^2 g_{e''}(2\omega), \tag{2.57}$$

$$\sigma_{e'g}^{(3)}=\frac{8}{7}\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\frac{1}{4\omega}L^6\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|^2\left|\Delta\vec{\mu}_{e'g}\right|^4 g_{e'}(3\omega). \tag{2.58}$$

Assumindo a largura de linha Lorentziana obtém-se:

$$\sigma_{e''g}^{(2)}(\omega)=\frac{4}{5\pi}\frac{(2\pi)^5}{(hc)^2}L^4\left[\frac{\left|\vec{\mu}_{e''g}\right|^2\left|\Delta\vec{\mu}_{e''g}\right|^2\Gamma_{e''g}(2\omega)}{\left(\omega_{e''g}-2\omega\right)^2+\Gamma_{e''g}^2(2\omega)}\right], \tag{2.59}$$

$$\sigma_{e'g}^{(3)}=\frac{8}{7\pi}\frac{(2\pi)^7}{(hc)^3}\omega^3L^6\left[\frac{1}{4\omega^4}\frac{\left|\vec{\mu}_{e'g}\right|^2\left|\Delta\vec{\mu}_{e'g}\right|^4\Gamma_{e'g}(3\omega)}{\left(\omega_{e'g}-3\omega\right)^2+\Gamma_{e'g}^2(3\omega)}\right]. \tag{2.60}$$

2.6 CÁLCULOS TEÓRICOS EMPREGANDO DFT

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês: *Density Functional of Theory* – DFT) é um método de modelagem molecular baseado em mecânica quântica, amplamente usado em química e física para investigar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas em estado sólido. Este método baseia-se na ideia inicial, proposta por Enrico Fermi e L. H. Thomas em 1927, de

que a energia total de um sistema atômico ou molecular pode ser descrita como uma função da densidade eletrônica dos átomos (48). Sua fundamentação teórica foi desenvolvida a partir de dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn em 1964, em que eles demonstraram formalmente que a energia total do sistema é uma função da densidade eletrônica no estado fundamental. Em 1998 Walter Kohn dividiu o Prêmio Nobel de Química com John Anthony Pople por suas contribuições no desenvolvimento de métodos computacionais aplicados em química quântica. Sua fundamentação teórica é amplamente difundida na literatura e não faz parte do escopo dessa tese (49).

É necessário mencionar que este estudo teórico só foi possível devido a colaboração com o pós-doutorando do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), Dr. Daniel Luiz da Silva, que realizou todos os cálculos teóricos.

Baseado no método DFT, podemos dividir o trabalho teórico em três etapas: **(i)** cálculos para a determinação da geometria molecular de equilíbrio; **(ii)** cálculos das transições via absorção de um fóton (A1F) e **(iii)** cálculos das transições via A2F. Todos os cálculos foram realizados em vácuo. É importante esclarecer que um estudo teórico das transições eletrônicas via dois fótons deve, necessariamente, considerar também o estudo das transições via um fóton. O estudo de ambos os processos fornece, por exemplo, a oportunidade de obter informações a respeito da influência da geometria molecular na A2F, através da validação ou relaxação das regras de seleção para cada um dos processos (A1F ou A2F). Além disso, como a probabilidade das transições de dois fótons para um estado excitado pode ser afetada pelo efeito de engrandecimento ressonante, que surge devido a presença de um estado eletrônico intermediário permitido por um fóton entre o estado inicial e final da transição, há uma correlação entre os processos de absorção de um e dois fótons que deve ser considerada. Antes de descrever os métodos adotados para os cálculos de transição via um e dois fótons e apresentar os resultados obtidos, faremos uma breve descrição dos fundamentos envolvidos no cálculo da probabilidade de transição por dois fótons, e os aspectos relevantes para determinar a seção de choque da transição a partir da probabilidade. Os resultados dos cálculos teóricos das transições via dois fótons foram comparados com resultados experimentais, obtidos através da técnica de varredura-Z convencional e de luz branca para os compostos estudados.

2.6.1 ABSORÇÃO LINEAR E POR DOIS FÓTONS USANDO DFT

A probabilidade de transição do estado fundamental (*g*) para um estado excitado (*f*) via A1F já foi descrita na seção 2.1. A força de oscilador, f_{gf}, está relacionada a intensidade experimental integrada da banda de absorção, expressa pelo coeficiente de absortividade molar correspondente a esta transição, que é dado por:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{10^{-3}}{\ln(10)} N_A \frac{2\pi^2 ne^2}{mc} f_{gf} g(\omega), \tag{2.61}$$

em que N_A é o número de Avogrado, $g(\omega)$ é a função da forma de linha espectral da transição normalizada e *n* é o índice de refração do meio. No caso do processo de A2F, a seção de choque de uma transição do estado fundamental $|g\rangle$ para um estado excitado final $|f\rangle$, $\sigma_{gf}(\omega)$, pode ser obtida relacionando a taxa de absorção com a probabilidade da transição via dois fótons. Para um estudo experimental usando um único feixe de excitação, a seção de choque de A2F do processo degenerado (fótons de mesma energia) é dada por (43):

$$\sigma_{gf}(\omega) = \frac{16\pi^3 \alpha a_0^5}{c} (E_{gf})^2 g(2\omega) \langle \delta_{gf} \rangle, \tag{2.62}$$

em que α é a constante de estrutura fina, a_0 é o raio de Bohr, E_{gf} é a energia do fóton absorvido (metade da energia de transição), $g(2\omega)$ é a forma de linha espectral normalizada da transição via A2F e $\langle \delta_{gf} \rangle$ é a probabilidade de transição por dois fótons. A probabilidade de transição por dois fótons, para um processo degenerado em um meio isotrópico, usando um feixe laser linearmente polarizado é dada por:

$$\langle \delta_{gf} \rangle = \frac{1}{30} \sum_{\alpha,\beta,\nu} 2S_{\alpha\alpha}^{gf} \left(S_{\beta\beta}^{gf}\right)^* + 4S_{\alpha\beta}^{gf} \left(S_{\alpha\beta}^{gf}\right)^*, \tag{2.63}$$

em que os sub-índices α e β se referem as componentes cartesianas do operador momento de dipolo e $S_{\alpha\alpha}^{gf}$ é o elemento de matriz de A2F e é definido por:

$$S_{\alpha\beta}^{gf} = \frac{1}{2\hbar}\sum_{k}\left[\frac{\langle g|\hat{e}\bullet\hat{\mu}_{\alpha}|k\rangle\langle k|\hat{e}\bullet\hat{\mu}_{\beta}|f\rangle}{\omega_{gk}-\omega} + \frac{\langle g|\hat{e}\bullet\hat{\mu}_{\beta}|k\rangle\langle k|\hat{e}\bullet\hat{\mu}_{\alpha}|f\rangle}{\omega_{gk}-\omega}\right], \tag{2.64}$$

em que o índice k da somatória indica que todos os estados eletrônicos intermediários (entre o estado fundamental e o estado excitado final) contribuem para a probabilidade de transição por dois fótons. Através dessas definições, podemos observar que na condição de ressonância via dois fótons ($2E = E_{gf}$), assumindo uma forma de linha Lorentziana para a transição, a seção de choque da transição via A2F é dada por:

$$\sigma_{2PA}^{fg}(\omega/2) = \frac{16\pi^3\alpha a_0^5}{cn}(E_{gf}/2)^2\frac{1}{\pi\Gamma_{gf}}\langle\delta_{gf}\rangle. \tag{2.65}$$

De forma simplificada a Eq. 2.65 pode ser reescrita, utilizando unidades atômicas, como:

$$\sigma_{gf}(\omega/2) = \left(1{,}89679\left[GM/u.a.\right]\right)\times 16\pi^3\alpha^2\frac{\omega^2\left[u.a.\right]}{\pi\left(\Gamma_{gf}\left[u.a.\right]/2\right)}\left\langle\delta_{gf}\left[u.a.\right]\right\rangle. \tag{2.66}$$

A partir dos dados da probabilidade gerados pelos cálculos teóricos e da largura de linha obtida através do espectro de A2F experimental, é possível estimar a seção de choque de compostos orgânicos e compará-las com os resultados experimentais.

2.6.2 GEOMETRIA MOLECULAR DE EQUILÍBRIO

A geometria molecular de equilíbrio do estado fundamental bem como os orbitais de fronteira dos derivados da vitamina A e dos compostos quirais foram determinadas usando a teoria do funcional da densidade. Para tanto, foi utilizado o programa Gaussian 03 (50) no qual foi empregado o funcional híbrido B3LYP (51, 52) e a função de base convencional 6-31G+(d) (53). Já para os complexos de platina acetilada tanto a geometria quanto os orbitais de fronteira foram obtidos a partir do método semi-empírico PM6 (54) empregado no programa MOPAC2009 (55). Optamos por este método devido a dificuldade em descrever de forma correta os funcionais para os diferentes tipos de átomos presentes nesses compostos (56).

2.6.3 CÁLCULOS DE TRANSIÇÕES VIA A1F

Dentre os diversos métodos disponíveis para a realização dos cálculos de transições eletrônicas por um fóton, optamos pelo método TDDFT (do inglês: *Time-Dependent Density Functional of Theory*) por três razões: **(i)** ser um método econômico do ponto de vista de tempo computacional; **(ii)** inúmeros trabalhos já demonstraram que o método é capaz de fornecer resultados satisfatórios para uma ampla variedade de compostos, especialmente a energia das transições; **(iii)** como será melhor descrito na próxima seção, assim como o método TDDFT, a teoria da função resposta (57) usada no cálculo das transições via dois fótons também se baseia no formalismo DFT, sendo este um aspecto importante para a consistência do estudo do processo da absorção de um e dois fótons em caráter complementar.

Os cálculos TDDFT das transições eletrônicas em vácuo foram realizados usando o programa Gaussian 03. Para esses cálculos empregamos dois funcionais híbridos diferentes, B3LYP e CAM-B3LYP (58) e o conjunto de bases 6-31+G(d).

2.6.4 CÁLCULOS DE TRANSIÇÕES VIA A2F

Através da Eq. (2.62) é possível observar que a probabilidade da transição via dois fótons, $\langle \delta_{gf} \rangle$, pode ser determinada calculando os elementos de matriz de dois fótons, $S^{gf}_{\alpha\beta}$, através da Eq. (2.63). Uma maneira bastante prática do ponto de vista computacional para a realização desses cálculos consiste no formalismo da função resposta quadrática, baseada em métodos *ab-initio,* recentemente desenvolvida (57). A função resposta quadrática possui em relação às metodologias amplamente utilizadas para este fim, como os métodos semi-empíricos ZINDO (*Zerner's intermediate neglect of differential overlap*) e a aproximação do modelo da soma de estados (*Sum-Over-States,* SOS), a vantagem de se basear na resolução de sistemas de equações que não exigem qualquer informação adicional quanto aos estados excitados individuais. Dessa forma, apesar de se basear em métodos *ab-initio*, este formalismo é uma opção viável do ponto de vista de tempo computacional. O método da função resposta quadrática está implementado no programa de estrutura eletrônica DALTON (59). O programa DALTON permite a realização de cálculos teóricos de A2F usando o método da teoria do funcional da densidade dependente do tempo.

3 NÃO LINEARIDADES ÓPTICAS EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

3.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, materiais orgânicos π-conjugados emergiram como candidatos em potencial para aplicação em fotônica, devido à possibilidade de manipulação molecular, estabilidade química e por possuírem nuvens eletrônicas altamente deformáveis na presença de campos ópticos. A delocalização dos elétrons-π nestes tipos de sistemas moleculares está intimamente associada a altos coeficientes ONL. Ao longo dos anos, estes materiais têm passado por provas de conceito em diversas áreas aplicadas à tecnologia, tais como: microfabricação (37), bioimagens (22), terapia fotodinâmica (33), técnicas de caracterização de pulsos ultracurtos (60, 61), limitação de potência óptica (12), armazenamento óptico 3D (62), dentre outras; as quais têm comprovado o enorme potencial dessa classe de materiais. Grande parte dessa revolução tecnológica se deu a partir da síntese de novos cromóforos em meados da década de 90, que proporcionaram efeitos ópticos não-lineares muito mais acentuados que aqueles disponíveis comercialmente na época. No entanto, tornou-se evidente que para a tecnologia de absorção de multi-fótons desenvolver todo o seu potencial, o desenho e síntese de novos cromóforos ativos em conjunto com o desenvolvimento de técnicas cada vez mais refinadas são essenciais. Para facilitar a concepção e síntese de novos compostos é necessário estabelecer uma relação entre estrutura e propriedade de um grande número de compostos, tanto orgânicos quanto inorgânicos (63). Neste sentido, este capítulo proporciona uma abordagem geral, das estratégias moleculares que são utilizadas atualmente para a síntese de novos cromóforos com altas absortividades não-lineares. Dentre elas podemos destacar: moléculas que apresentam altos comprimentos de conjugação, estruturas *push-pull* contendo fortes grupos doadores e aceitadores de elétrons, alta planaridade e comprimento de ligação.

3.2 CONJUGAÇÃO EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Os átomos de carbono apresentam orbitais atômicos do tipo ***s*** e ***p***, e sua ligação é possível devido à formação de orbitais moleculares σ e π. O orbital molecular σ é formado pela superposição espacial de dois orbitais do tipo ***s***. Já o orbital molecular π é formado pela interação entre orbitais paralelos. Essas ligações são possíveis devido ao fato do átomo de carbono apresentar o fenômeno de hibridização, que surge da combinação linear dos orbitais atômicos ***2s*** e ***2p***. Os orbitais híbridos possíveis de serem formados por essa combinação são sp^3, sp^2 e ***sp***. Dos orbitais híbridos sp^3, são possíveis apenas ligações do tipo σ. Os orbitais híbridos sp^2 e ***sp*** formam, além das ligações do tipo σ, ligações do tipo π, que são mais fracas e permitem transições entre os estados π (ligante) e π^* (antiligante) via radiação eletromagnética na região do visível e UV próximo (64,65). Na Fig. 3.1 pode ser visualizado um esquema representativo para a molécula (H_2-C=C-H_2), com uma ligação σ e uma π entre os carbonos.

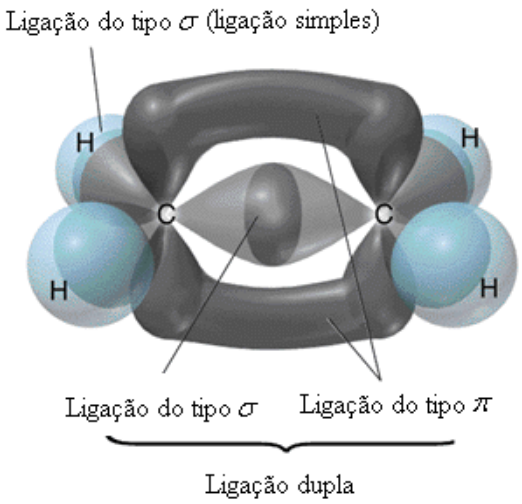

Figura 3.1 – Representação esquemática das ligações transversais π e da ligação internuclear σ. Figura adaptada da ref. (65).

Uma estrutura que possui uma alternância contínua de ligações simples, duplas e até triplas entre átomos adjacentes é chamada estrutura conjugada, como ilustra a Fig. 3.2. Essas estruturas permitem que os elétrons π se desloquem por toda a extensão da molécula. Essa delocalização faz com que a distribuição de elétrons seja altamente deformável na presença de

campos ópticos, permitindo induzir polarizabilidades com facilidade, mesmo fora de ressonância com o campo de excitação.

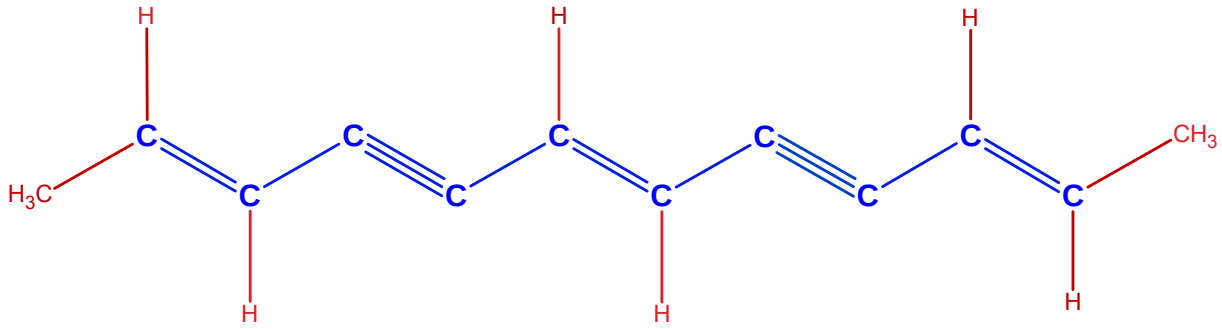

Figura 3.2 – Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada. Observa-se a alternância entre as ligações simples, duplas e triplas.

Além disso, a delocalização eletrônica altera fortemente o potencial eletrostático da molécula. Por exemplo, a comparação entre duas moléculas com o mesmo número de carbonos, sendo uma delas totalmente saturada (sem ligações duplas ou triplas), é suficiente para se observar a diferença na distribuição de cargas ao longo das moléculas. Essa comparação pode ser visualizada na Fig. 3.3. Essa simulação é semelhante à da referência (66) e foi obtida através do programa de química quântica *HyperChem*.

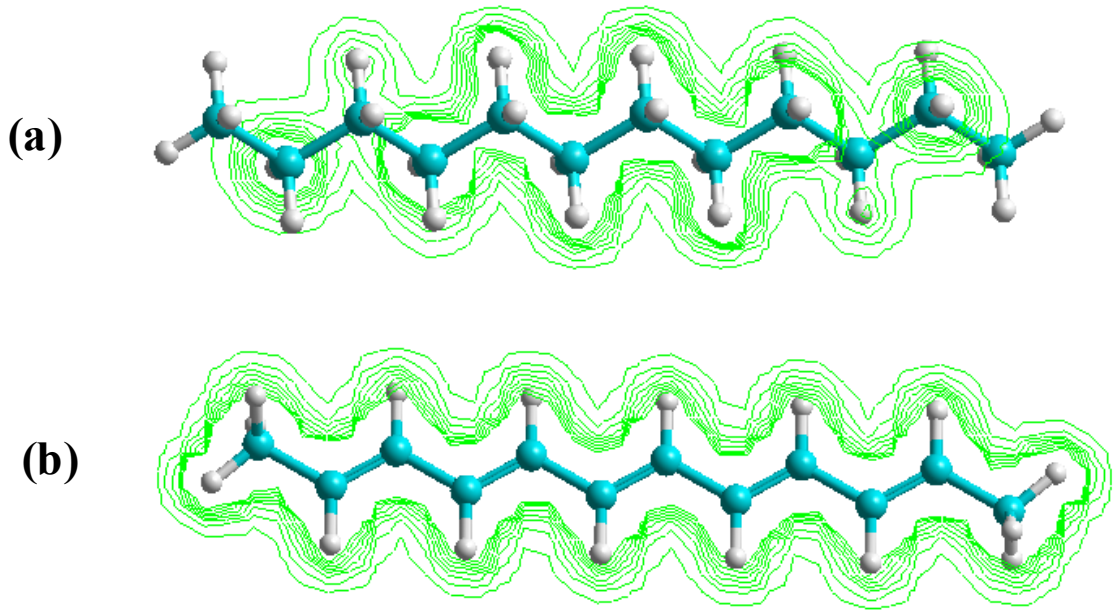

Figura 3.3 - Linhas de força do potencial eletrostático de uma molécula saturada (a) e conjugada (b). A delocalização das cargas é maior na molécula (b) devido aos elétrons π.

Quando as estruturas conjugadas são excitadas por luz, ocorre uma transferência de carga intramolecular que gera um momento de dipolo induzido, $\vec{p}$, proporcional à delocalização eletrônica, $\vec{x}$. Em outras palavras, o deslocamento desses elétrons gera polarizabilidades proporcionais ao comprimento de conjugação da molécula. Essa polarização de cargas induzidas é praticamente instantânea, relaxando ao estado inicial na escala de dezenas a centenas de picossegundos (64).

3.3 GRUPOS DOADORES E ACEITADORES DE ELÉTRONS

Geralmente o *band gap* eletrônico dos materiais orgânicos π-conjugados localiza-se na região espectral do UV-visível, fornecendo uma ampla janela espectral para aplicações envolvendo absorção de multi-fótons na região do visível-IR. Do ponto de vista da estrutura eletrônica e processos fotofísicos, há uma forte correlação entre processos de transferência de carga intramolecular e absortividades não-lineares (1). Neste sentido, tanto o momento de dipolo permanente do estado fundamental quanto os momentos de dipolo de transição, que conectam o estado fundamental a estados excitados, são considerados fatores primordiais no processo multifotônico.

Do ponto de vista da concepção de uma estrutura molecular ideal para a síntese de um cromóforo com absortividades não-lineares altamente ativas, a incorporação de grupos doadores e aceitadores de elétrons entre uma estrutura π-conjugada é essencial. Como o processo de transferência de carga intramolecular leva a uma polarizabilidade, a presença necessária, mas não suficiente, de um componente rico em elétrons e outro necessitado de elétrons ou ambos é inevitável. Além disso, o comprimento de conjugação que liga estes dois componentes é também extremamente importante, uma vez que o mesmo conduz a uma separação de cargas extensa. A Fig. 3.4 (a) ilustra um diagrama representativo do desenho de uma estrutura π-conjugada contendo grupos doadores (*D*) e aceitadores de elétrons (*A*) em suas extremidades, comumente chamado de estruturas *push-pull* (67, 68). Neste diagrama, um fóton incide sobre a molécula levando a uma transferência de carga intramolecular que induz um momento de dipolo na direção do grupo *D*-π-*A*, proporcionando um aumento na polarizabilidade molecular e, por conseguinte, na seção de choque de absorção de multi-

fótons. A Fig. 3.4 (b) mostra uma estrutura *push-pull* real usada para modificar a dinâmica e os efeitos ONL.

Estruturas *push-pull* se dividem em compostos do tipo I ou do tipo II, dependendo se o direcionamento da transferência de carga intramolecular é proveniente dos grupos laterais para o centro do cromóforo ou do centro para as extremidades. Neste sentido, há três componentes essenciais para a síntese de cromóforos com altas seções de choque de absorção de multi-fótons: (i) um forte grupo doador de elétrons (*D*), (ii) uma estrutura π-conjugada polarizada e (iii) um forte grupo aceitador de elétrons (*A*). Os grupos *D* e *A* podem servir tanto como grupos terminais quanto de núcleos π. Combinações apropriadas desse grande número de componentes podem resultar em estruturas dipolares, quadrupolares e octopolares.

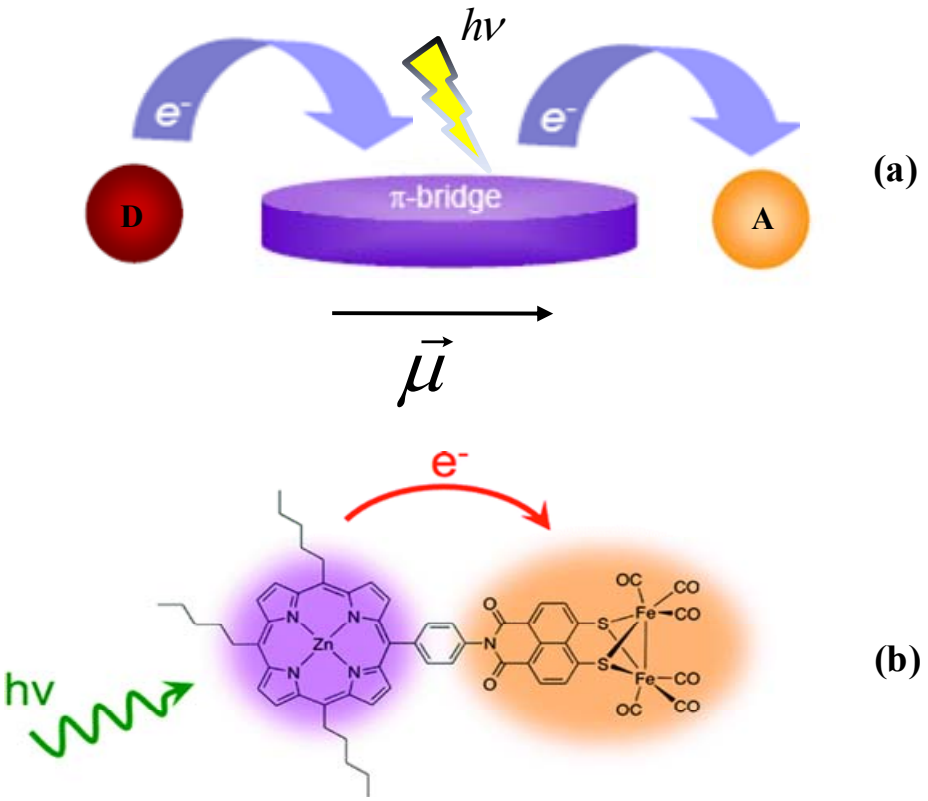

Figura 3.4 – Diagrama representativo de uma estrutura π-conjugada *push-pull*. Fig. adaptada da ref. (69).

Vários grupos moleculares são comumente utilizados como aceitadores de elétrons, dentre eles podemos citar: nitro, ciano/malononitrila, sulfonil, triflil ($CF_3SO_2^-$), aril-carbonila (ArCO-), aldeído (CHO) e fosfonatos. Outras unidades estruturais usadas como grupos terminais *A* incluem grupos heterocíclicos deficientes em elétrons-π tais como: 4-piridina, 2-benzoxazol, 2-benzimidazol, tiazol, 2-benzotiazol, quinolina, oxadiazol, tiazolo tiazol, 1,3,5-triazina, óxido de piridina, benzotiazol-fluoreno, bem como os análogos iônicos tais como: N-metil pirilinium, N-metil benzotiazolium, 1,3,3 trimetil indolino (1). Contudo, foi observado

ao longo dos anos que o caráter iônico desses grupos ou uma completa separação de cargas nestes cromóforos proporciona um deslocamento não só do espectro de absorção e de emissão lineares quanto do espectro de absorção de dois fótons que, geralmente, desloca na mesma direção. A Fig. 3.5 ilustra a estrutura química de alguns dos compostos aceitadores de elétrons.

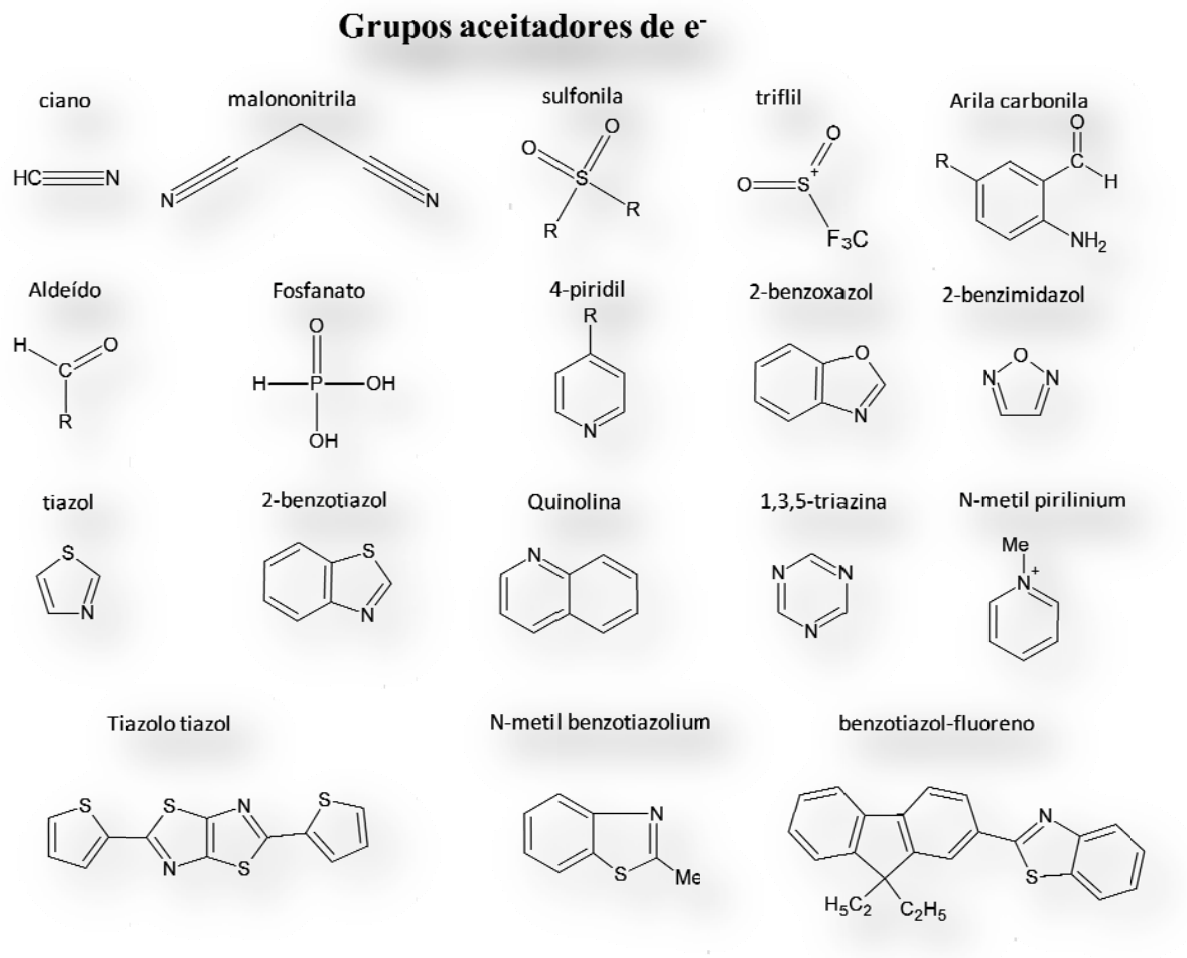

Figura 3.5 – Estrutura molecular de alguns compostos comumente usados como grupos aceitadores de elétrons.

Para os componentes terminais *D*, os grupos amino di-subistituintes (di-alquila ou difenil) são muito comuns, principalmente por causa da disponibilidade, do equilíbrio na estabilidade oxidativa e pela capacidade do grupo amina em doar elétrons. Carbozóis, pirróis e difenil-aminofluoreno também são componentes terminais do tipo *D*. A Fig. 3.6 mostra a estrutura molecular de alguns compostos comumente utilizados como doadores de elétrons em cromóforos ativos em ONL.

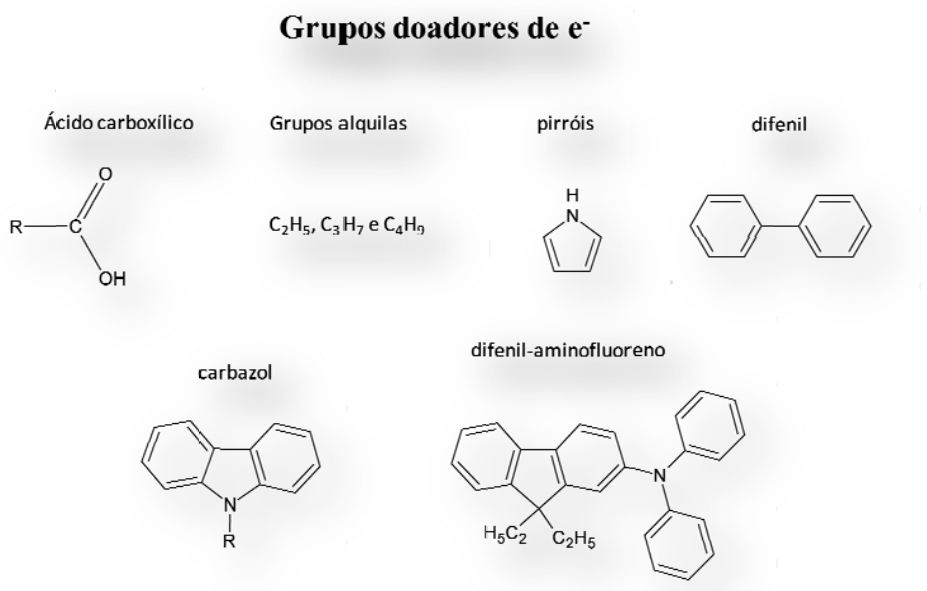

Figura 3.6 – Estrutura molecular de alguns compostos comumente usados como grupos doadores de elétrons.

Para facilitar o processo de transferência de carga intramolecular (fluxo eletrônico), uma estrutura (ponte) π-conjugada é comumente utilizada. Derivados de fenileno-vinileno e seus homólogos: fluorenos, difenilacetileno, dihidrofenantrenos, fenantrolina e antracenos são utilizados como estruturas π-conjugadas para potencializar esse tipo de transferência. A combinação de ciclos aromáticos e heterociclos (tiofeno, pirróis, benzotiadiazol, etc.) também são frequentemente utilizadas. A Fig. 3.7 ilustra a estrutura molecular de algumas estruturas π-conjugadas que atuam como intermediadores no processo de transferência de carga intramolecular.

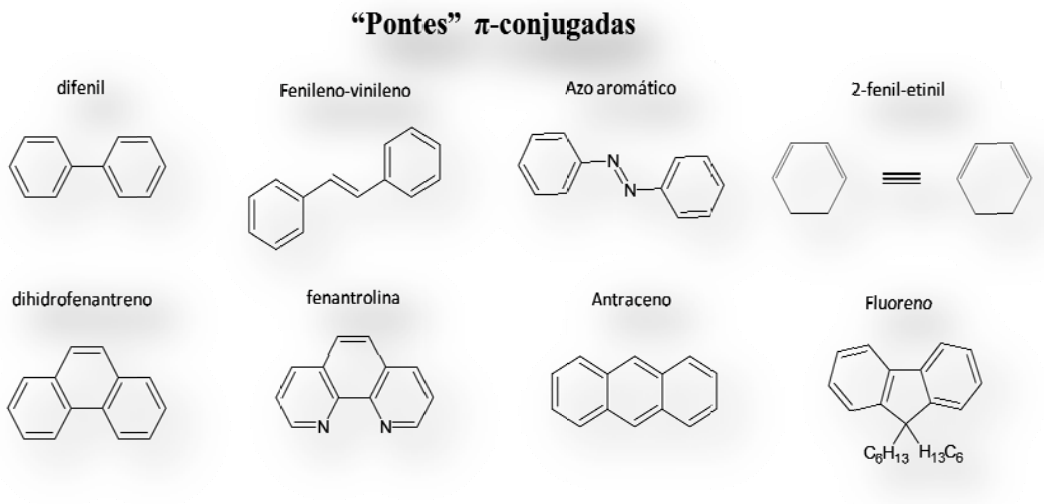

Figura 3.7 – Estrutura molecular de alguns compostos comumente usados como "pontes" π-conjugadas.

3.4 GRAU DE PLANARIDADE MOLECULAR

A co-planaridade também é um fator determinante para a eficiência do processo de transferência de carga intramolecular. Por exemplo, a presença de grupos doadores e aceitadores de elétrons na extremidade de uma estrutura π-conjugada pode afetar de maneira prejudicial a delocalização eletrônica diminuindo o efeito não-linear. Lee et. al. (70) investigaram, em um sistema do tipo *D-π-A*, a influência do número de ligações do tipo *para* e *meta* na estrutura π-conjugada sobre a seção de choque de A2F. Neste trabalho eles sintetizaram quatro compostos contendo uma estrutura π-conjugada de difenilacetileno contendo em suas laterais o grupo doador carbazol e o grupo aceitador naftal amida. A diferença entre esses compostos está relacionada ao tipo de ligação química *para* ou *meta* que é feita entre os grupos doadores e aceitadores com a estrutura π-conjugada. Dependendo das combinações entre ligações *para* e *meta* que são introduzidas na estrutura π-conjugada se observa uma drástica diminuição na seção de choque de A2F (cerca de 10 vezes) entre o composto que apresenta apenas ligação do tipo *para* com o composto que apresenta duas ligações do tipo meta. Essa diferença está intimamente associada com a quebra de conjugação proporcionada pela introdução dos grupos doadores e aceitadores de elétrons em uma configuração não planar. Esse tipo de configuração diminui a delocalização eletrônica, devido o surgimento de uma barreira de potencial que dificulta a mobilidade eletrônica. Apesar das configurações terem sido orientadas de propósito durante a síntese, efeitos externos como a temperatura e a polaridade do solvente também podem afetar a delocalização eletrônica, diminuindo ou aumentando a transferência de carga intramolecular e, por conseguinte, o momento de dipolo de transição.

Um trabalho interessante que mostra como a seção de choque de A2F pode diminuir drasticamente com a temperatura, foi realizado por De Boni et. al. (71). Neste trabalho eles mostram, usando a técnica de VZ com pulsos de femtossegundos e cálculos de química quântica semi-empíricos, que o aumento da temperatura da solução contendo o cromóforo DR19 modifica o ângulo entre o grupo azo e o anel aromático, diminuindo a seção de choque de A2F. Eles observaram uma taxa de diminuição da seção de choque com a temperatura de 2 GM/^{o}C. Para verificar se este efeito se tratava de uma mudança conformacional molecular induzida termicamente, eles realizaram cálculos de química quântica introduzindo uma torção no ângulo entre o grupo azo e o anel aromático.

3.5 COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO E DISTORÇÃO DE PEIERLS

O *Band gap* óptico e o comprimento de ligação são duas características que estão intimamente relacionadas com as propriedades ópticas de cromóforos orgânicos, especialmente em polienos lineares e derivados de cianinas. Um parâmetro molecular que é extremamente útil para otimizar a polarizabilidade de terceira ordem de compostos orgânicos é conhecido como alternância do comprimento de ligação (do inglês: *Bond-length alternation*-BLA) (72). Este parâmetro molecular é definido como a diferença entre o comprimento médio de ligações carbono-carbono simples e duplas. Recentemente, resultados experimentais e cálculos de orbitais moleculares semi-empíricos demonstraram como o efeito ONL de terceira ordem varia em função do parâmetro BLA (73, 74). Esses resultados foram obtidos para os cromóforos derivados de cianinas e polienos lineares. Eles observaram que a polarizabilidade de terceira ordem possui um pico onde a polarizabilidade é positiva em torno de $BLA = 0{,}04$ Å para as cianinas e $BLA = 0{,}075$ Å para os polienos. No entanto, o valor máximo da polarizabilidade (em módulo) para ambos os compostos é em torno de zero, sendo que as cianinas possuem uma magnitude 40 vezes maior que os polienos com o mesmo parâmetro BLA. Este resultado está associado aos diferentes grupos doadores e aceitadores de elétrons levado em consideração nos cálculos teóricos para os polienos e para as cianinas.

O parâmetro BLA controla um enorme número de propriedades de vários compostos, incluindo polarizabilidade óptica e condutividade elétrica. Por exemplo, no poliacetileno esse efeito atinge um limite extremo. Devido a grande delocalização eletrônica presente no poliacetileno, era de se esperar que esse material seguisse um comportamento de um metal, uma vez que ele possui o parâmetro BLA igual a zero e um enorme comprimento de conjugação. No entanto, isso não ocorre porque um efeito chamado de distorção de Peierls (75) intervém neste tipo de composto e introduz um *band gap* no centro da banda de condução original. O resultado final é um processo de "dimerização" que produz ligações do tipo π bem localizadas (Fig. 3.8). Esse efeito altera o comprimento de ligação entre os carbonos com ligações simples e duplas, tornando o material com propriedades semicondutoras ($BLA \neq 0$). Uma maneira de contornar este problema é dopar o polímero, de tal forma que este processo permita que os portadores de carga (elétrons/buracos) sejam transportados "livremente" pela cadeia.

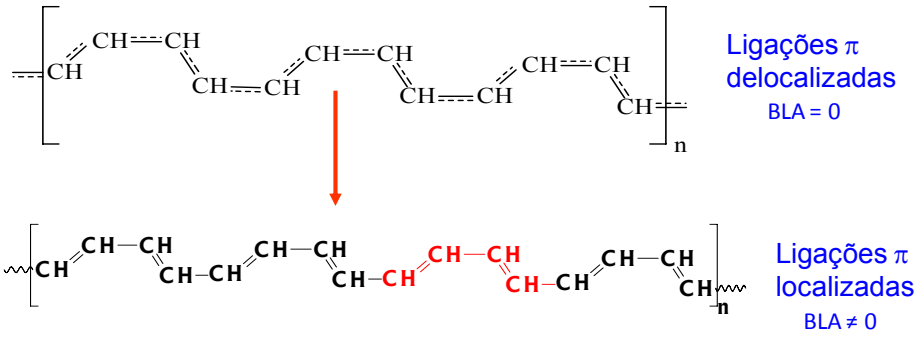

Figura 3.8 – Figura ilustrativa do efeito conhecido como distorção de Peierls sobre o poliacetileno. Este efeito causa uma dimerização no composto molecular introduzindo um *band gap* óptico do material tornando-o com propriedades de um semicondutor.

Esse efeito é um dos motivos pelo qual não é possível sintetizar uma molécula com absortividades ópticas não-lineares extremamente elevadas apenas aumentando o comprimento de conjugação. De uma forma geral, todos os quatro efeitos descritos neste capítulo, para a síntese de cromóforos ativos em ONL, estão intimamente associados e devem ser levados em consideração como um todo e não individualmente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais orgânicos investigados bem como as técnicas espectroscópicas utilizadas para caracterizá-los. Como descrito anteriormente, o desenvolvimento de novos materiais ativos em ONL passa necessariamente pela otimização das suas propriedades físico-químicas e pela descrição quantitativa e qualitativa dos métodos empregados. Dessa forma, inicialmente será dada ênfase as características físico-químicas das três famílias de compostos orgânicos π-conjugados investigados, tentando associá-las as suas respectivas estruturas moleculares. Em seguida, serão descritas as montagens experimentais das principais técnicas de espectroscopia não-lineares utilizadas e sua fundamentação teórica necessária para a obtenção dos parâmetros moleculares.

4.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS Π-CONJUGADOS INVESTIGADOS

4.1.1 DERIVADOS DA VITAMINA A

Derivados da vitamina A são pigmentos orgânicos biossintéticos que constituem uma enorme classe de compostos orgânicos π-conjugados unidimensionais, com enormes aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos. Eles são produzidos por cloroplastos de plantas e por alguns outros organismos fotossintéticos, como algas e alguns tipos de fungos e bactérias (76). Há cerca de algumas centenas de derivados da vitamina A conhecidos atualmente. Eles se dividem em duas classes: as xantofilas (os quais contêm oxigênio) e carotenos (os quais são puramente hidrocarbonetos e não contêm oxigênio). Estes compostos absorvem luz na região do espectro eletromagnético entre 360 e 500 nm. Em plantas e algas

eles possuem duas funções: absorvem luz e usam durante o processo de fotossíntese e protegem a clorofila de fotodanos. Em seres humanos, os carotenóides como o β-caroteno são precursores da vitamina A, pigmento essencial para o processo de transdução da luz em impulsos nervosos. A Fig. 4.1 ilustra as estruturas moleculares dos derivados da vitamina A investigados nesta tese. Todos os compostos apresentam uma cadeia poliênica central (ilustrada em azul) entre dois grupos laterais, que atuam como grupos doadores ou aceitadores de elétrons (ilustrados em vermelho).

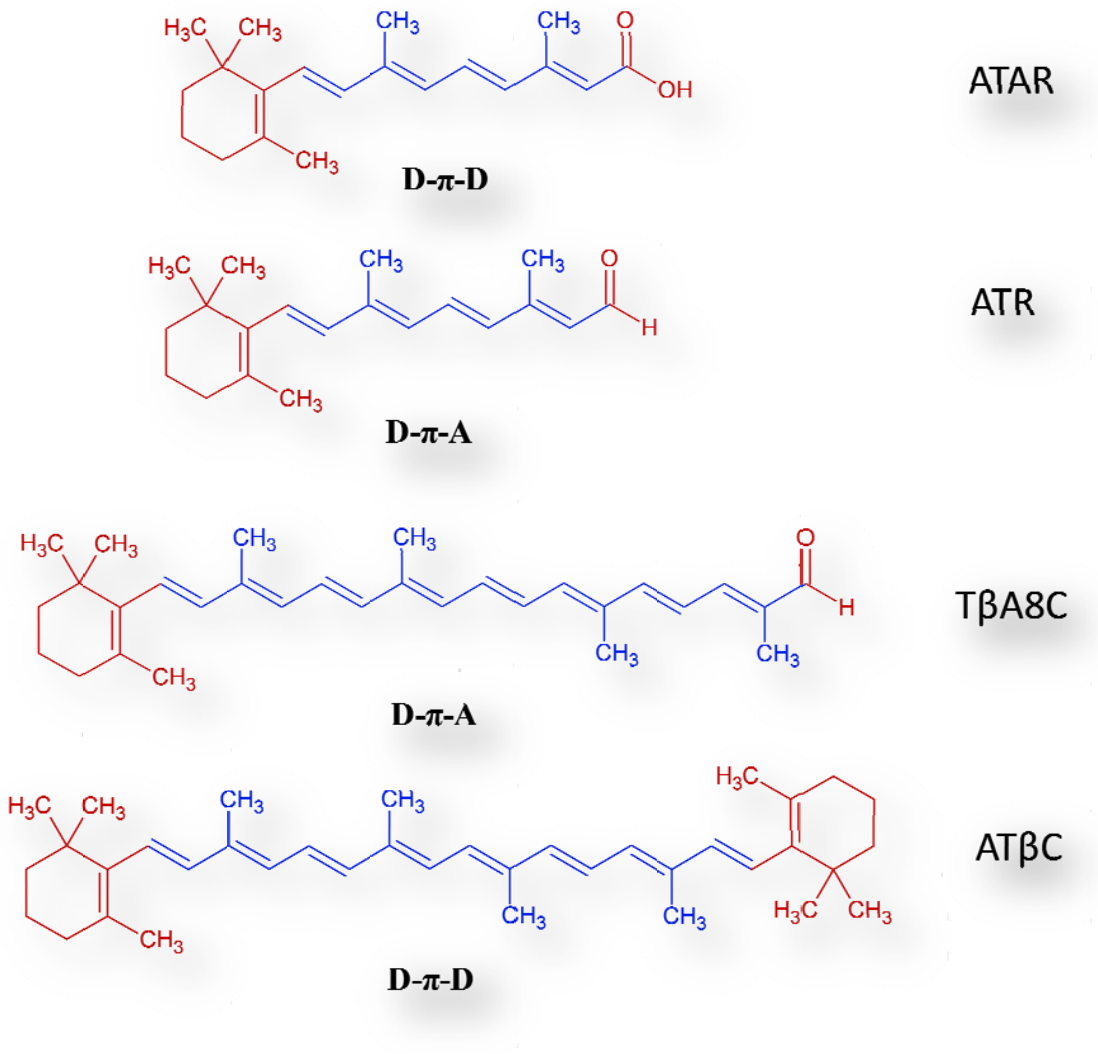

Figura 4.1 – Estrutura química representativa dos derivados da vitamina A. A cadeia poliênica é ilustra em azul enquanto os grupos doadores e aceitadores de elétrons são ilustrados em vermelho.

O primeiro composto estudado neste trabalho foi o *all-trans* ácido retinóico (**ATAR**) que é o metabólito responsável pelo crescimento e desenvolvimento da vitamina A, tanto em peixes como em seres humanos. Ele é composto por uma cadeia poliênica central conectada a dois grupos que atuam como doadores de elétrons (anel β-ionona e o ácido carboxílico). Já o

all-trans retinal (**ATR**), o segundo composto investigado, é o aldeído da vitamina A responsável pelo processo de transdução da luz em impulsos nervosos, tanto em seres vertebrados quanto invertebrados. O **ATR** possui uma estrutura molecular bastante semelhante ao **ATAR,** com uma ponte π-conjugada (cadeia poliênica) entre um grupo lateral que atua como doador de elétrons (anel β-ionona) e outro que atua como aceitador de elétrons (grupo aldeído). Esse mesmo tipo de estrutura também é verificado no *trans*-β-apo-8'-carotenal (**TβA8C**) que possui, no entanto, uma cadeia poliênica com extensão duas vezes maior. O último composto dessa família de moléculas orgânicas investigado aqui foi o *all-trans*-β-caroteno (**ATβC**) que é o precursor da vitamina A.

Como mencionado anteriormente, esses compostos desempenham um papel fundamental no processo de transdução da luz em impulsos nervosos. Esse efeito ocorre basicamente devido a clivagem do β-caroteno em duas moléculas de **ATR** que, após uma série de eventos bioquímicos, interage com um fóton na região do visível, sofrendo uma mudança conformacional (*trans*→*cis*) que culmina na transdução da luz em impulsos nervosos. Essa mudança conformacional se dá no interior da proteína rodopsina, que possui como grupo prostético o retinal (77). Portanto, o mapeamento da estrutura eletrônica desses materiais bem como sua dinâmica é de vital importância para o entendimento da natureza do processo da visão em vertebrados e invertebrados.

A estrutura eletrônica desses compostos é estudada há quase 40 anos. No entanto, ela apresenta uma particularidade, uma vez que ainda há certa controvérsia na literatura sobre o ordenamento correto dos estados eletrônicos e da presença ou não do estado "escuro" $^{1}Ag^{-}$-*like* (78). Alguns autores defendem a origem desse estado e, além disso, afirmam que ele desempenha papel fundamental em suas propriedades bioquímicas (40). Estas e outras propriedades serão abordadas de forma mais enfática no Capítulo 5.

As amostras foram compradas na forma de pó da empresa *Sigma-Aldrich* e foram diluídas em DMSO (**ATAR**), etanol (**ATR**) e tolueno (**ATβC** e **TβA8C**), na concentração de 1,0 x 10^{16} moléculas/cm^3 para as medidas de absorção linear, e da ordem de 10^{18} moléculas/cm^3 para as medidas de absorção não-linear. Um problema extremamente grave associado a este tipo de amostra é sua sensibilidade a luz e a temperatura. Embora a empresa *Sigma-Aldrich* forneça a pureza isomérica em torno de 93-96%, a própria temperatura bem como a fonte de excitação (laser) pode provocar uma modificação nessa pureza. Para contornar essa limitação, as amostras foram preparadas no mesmo dia das medidas de ONL, que foram realizadas em ambiente escuro com temperatura em torno de 20° C. Nessa temperatura há relatos que cerca de apenas 1% da amostra pode sofrer algum tipo de

modificação isomérica (79). Além disso, é conhecido e aceito na literatura que a foto-isomerização nesses compostos se dá a partir do estado tripleto (40). Como será descrito na próxima seção, a fonte de excitação usada durante as medidas de ONL não é capaz de promover uma população apreciável para o estado tripleto, devido a curta duração temporal do pulso laser (120 fs) bem com sua baixa taxa de repetição (1 KHz).

4.1.2 COMPLEXOS DE PLATINA ACETILADA

Complexos de platina acetilada têm atraído notável atenção por parte da comunidade científica devido ao seu excelente potencial para aplicações em ONL na região do visível e infravermelho próximo. Ao contrário de muitos outros cromóforos ativos em ONL, tais como: ftalocianinas , porfirinas e fulerenos, que são fortemente coloridos, os derivados de acetilados de platina são praticamente transparentes, com uma suave cor amarelada. Eles apresentam absorção linear na região do UV-visível entre 350-400 nm. Essa característica aliada a sua alta delocalização eletrônica, são características essenciais para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos como, por exemplo, protetor para os olhos, filtros estáticos e passivos.

Os derivados de acetilados de platina investigados nesta tese são ilustrados na Fig. 4.2. Eles apresentam uma estrutura molecular rígida, com o átomo de platina central interagindo com os elétrons-π do grupo acetileno, proporcionando uma delocalização eletrônica ainda maior. O composto *trans*-$Pt(PBu_3)_2$ ($C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5)_2$ (**PE2**) apresenta uma estrutura do tipo A-π-A-π-A sendo que, tanto o anel aromático presente nas extremidades como o átomo de platina central, atuam como aceitadores de elétrons. O composto *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5)_2$ (**PE3**) apresenta as mesmas características que o composto (**PE2**), mas com uma estrutura π-conjugada maior. O composto *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C_5H_{10}\text{-}C_6H_4\text{-}N(C_6H_4)_2)_2$ (**PE4**) apresenta uma ponte π-conjugada baseada em acetileno entre os grupos difenil-aminofluoreno, os quais atuam como fortes grupos aceitadores de elétrons. Já o composto *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}C_5H_{10}\text{-}C_6H_4\text{-}CNS\text{-}C_6H_4)_2$ (**PE5**) possui a mesma ponte π-conjugada que o composto (**PE4**), mas com grupos laterais baseado em benzotiazol-fluoreno, que atuam como fortes grupos doadores de elétrons.

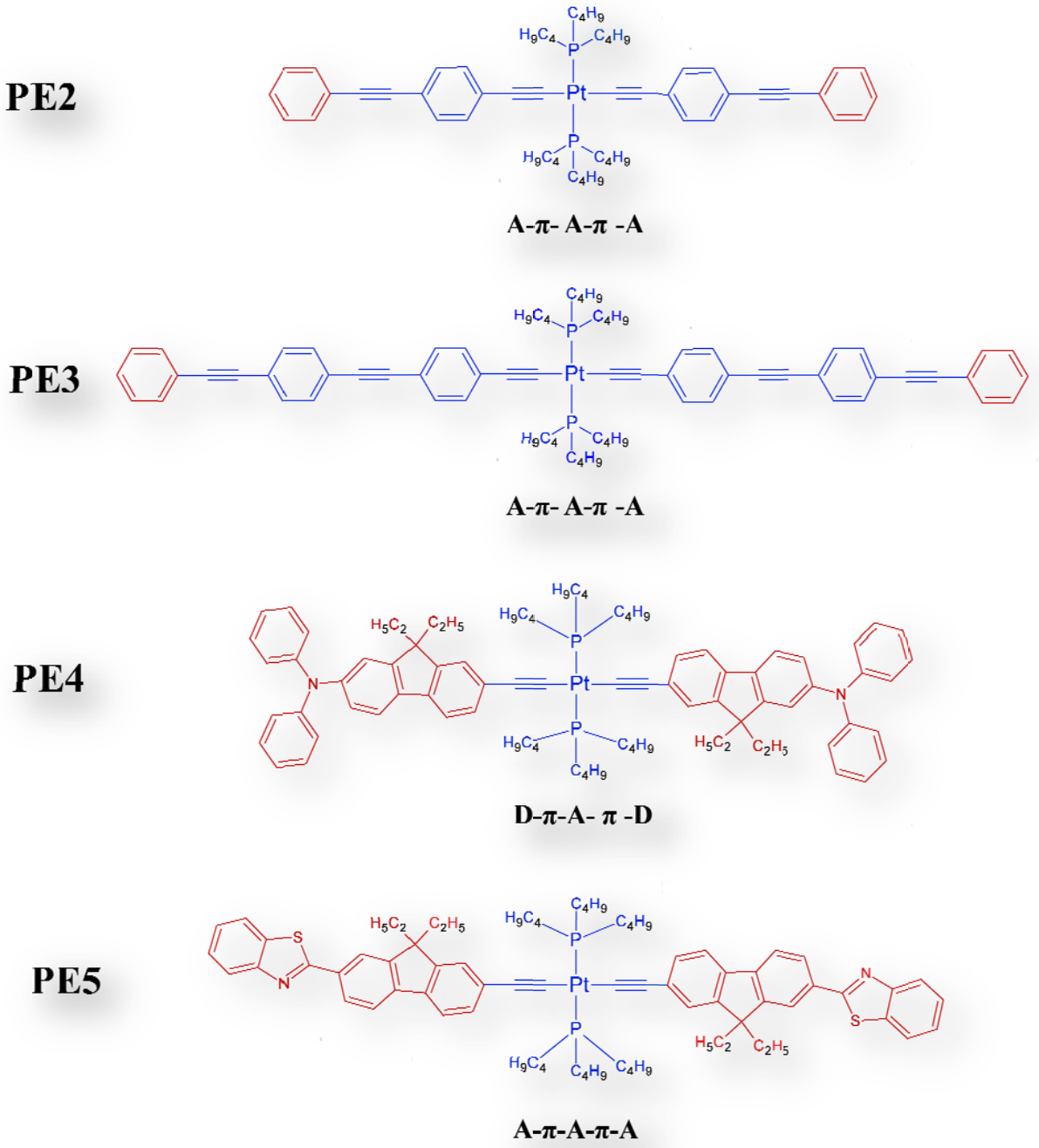

Figura 4.2 – Estrutura molecular dos complexos de platina acetilada, nomeadamente, *trans*-$Pt(PBu_3)_2$ ($C{\equiv}C$-C_6H_4-$C{\equiv}C$-$C_6H_5)_2$ (**PE2**), *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C$-C_6H_4-$C{\equiv}C$-C_6H_4-$C{\equiv}C$-$C_6H_5)_2$ (**PE3**), *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C$-C_6H_4-C_5H_{10}-C_6H_4-$N(C_6H_4)^2)_2$ (**PE4**) e *trans*-$Pt(PBu_3)_2(C{\equiv}C$-C_6H_4-C_5H_{10}-C_6H_4-CNS-$C_6H_4)_2$ (**PE5**), que foram investigados nesta tese.

Devido a sua estrutura molecular complexa, os compostos de platina acetilada podem apresentar transferência de carga metal-ligante ou ligante-metal (80), o que geralmente está associado a altas não linearidades (81). Embora o átomo de platina esteja no centro de simetria das moléculas, estudos recentes demonstraram que ele tem pouca influência na

estrutura eletrônica do material. Porém, constatou-se que o orbital *5d* do átomo de platina influência o estado fundamental deste tipo de material (82).

Além de possuir processos não-lineares de magnitude considerável, estas moléculas são bons candidatos para investigar fenômenos relacionados ao estado tripleto, como absorção do estado fundamental ao tripleto ($S_0 \rightarrow T_1$), cruzamento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$), absorção do estado tripleto ($T_1 \rightarrow T_n$) e fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$) (80). Além disso, estes cromóforos apresentam uma grande variedade de estruturas moleculares incluindo estruturas lineares, ramificadas, poliméricas e dendríticas.

As amostras foram obtidas na forma de pó, através de um projeto conjunto com a força Aérea Americana sob a responsabilidade do professor Dr. Thomas Cooper (Materials and Manufacturing Directorate, Air Force Research Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio), e foram diluídos em diclorometano na concentração de 1,0 $x10^{16}$ moléculas/cm^3 para as medidas de absorção linear, e da ordem de 10^{18} moléculas/cm^3 para as medidas de absorção não-linear.

4.1.3 COMPOSTOS QUIRAIS

Compostos quirais são moléculas não sobreponíveis à sua própria imagem especular. Portanto, a simetria de uma molécula determina se ela é quiral ou não. Uma molécula não é quiral (aquiral) quando uma rotação imprópria, que é a combinação de uma rotação e uma reflexão em um plano perpendicular ao eixo de rotação, resulta na mesma molécula (83). Uma definição equivalente, é que uma molécula quiral não possui um plano de simetria.

Há vários elementos de simetria importantes que são frequentemente utilizados para verificar se a molécula é quiral ou não. A primeira é verificar se a molécula possui um átomo tetraédrico com quatro diferentes grupos ligados a ele. Neste caso, o composto é dito ter um átomo quiral ou um centro de quiralidade. A segunda é verificar se a molécula possui um plano de quiralidade. Este plano surge quando um elemento estrutural quebra o plano de simetria da molécula, que é definido como um plano imaginário que corte uma molécula de maneira que as duas metades sejam imagens especulares uma da outra (83). Moléculas que apresentam este elemento são conhecidas como plano-quirais. O terceiro elemento comumente usado para designar moléculas quirais é o eixo de quiralidade. Este tipo de

elemento surge como uma consequência da distribuição de ligantes em torno de um eixo. Esses tipos de compostos são chamados de axialo-quirais. Outros compostos devem a sua quiralidade a formas geométricas especiais que a molécula adota. Muitas moléculas, por exemplo, adotam geometrias helicoidais, de tal forma que a hélice pode apresentar uma rotação à direita ou à esquerda, como o DNA.

Devido a sua diferença inerente em orientação espacial, cada isômero da mesma molécula quiral, que são chamados de enantiômeros, interagem diferentemente com a luz polarizada. Portanto, existe uma nomenclatura para diferenciar um enantiômero do outro, que se baseia no sistema R-S (R e S vêm do latim *rectus* e *sinister* significando direita e esquerda, respectivamente). De acordo com esse sistema, uma molécula quiral pode absorver luz com polarização circular preferencialmente à direita ou à esquerda dependendo da simetria e disposição molecular (84).

A estrutura molecular dos compostos quirais que foram investigados nesta tese são ilustrados na Fig. 4.3.

Esses compostos apresentam uma ponte π-conjugada (sendo o grupo difenilacetileno para os compostos **JCM874, FD43 e FD48;** e um grupo azoaromático para o composto **YB3p25**) contendo grupos doadores e aceitadores de elétrons em suas extremidades. Dentre os quatro compostos mostrados na Fig. 4.2, apenas o composto (**JCM874**), que embora seja da mesma classe de moléculas (**FD43, FD48**), não possui um caráter quiral. Ele servirá de referência para investigar os efeitos de polarização sobre a A2F. As caudas insaturadas presentes em todos os compostos atuam no sentido de aumentar a solubilidade do cromóforo.

A quiralidade molecular do composto **FD43** pode ser facilmente identificada observando a presença do átomo de carbono tetraédrico ligado a quatro diferentes grupos, nomeadamente: anel aromático, hidrogênio, amina e um grupo metil. Os demais compostos não apresentam um átomo quiral, mas sim uma geometria especial que lhes conferem a quiralidade molecular.

Os compostos quirais aqui estudados apresentam absorção linear na região do UV-visível (entre 370-480 nm) proporcionando uma ampla janela óptica na região do visível-IR ideal para aplicações em fotônica. Além disso, esses compostos apresentam uma forte fluorescência por A2F, fato que habilita este tipo de material para algumas das aplicações previamente mencionadas e para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (85).

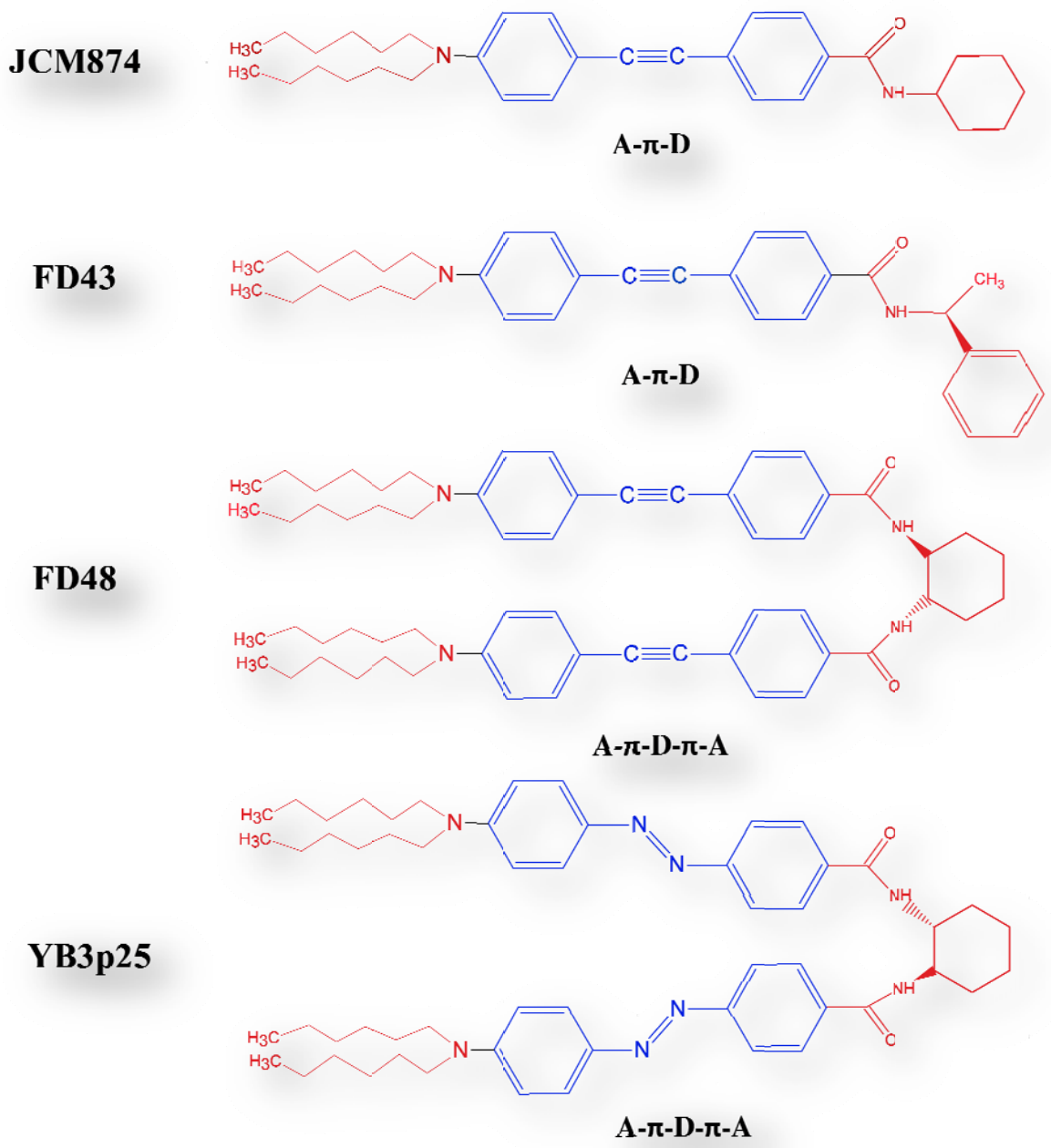

Figura 4.3 – Estrutura molecular dos compostos quirais que foram investigados nessa tese, nomeadamente, **JCM874**, **FD43**, **FD48** e **YB3p25**.

As amostras foram obtidas na forma de pó, através de uma colaboração com o grupo de química orgânica aplicada à óptica da Universidade de Lyon-França, e foram diluídos em clorofórmio na concentração de 1,0 x10^{16} moléculas/cm^3 para as medidas de absorção linear, e da ordem de 10^{18} moléculas/cm^3 para as medidas de absorção não-linear.

4.2 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Após uma descrição qualitativa dos compostos orgânicos estudados nessa tese, é necessário descrever as principais técnicas que foram utilizadas para caracterizar as propriedades ópticas lineares e não-lineares dos mesmos. Várias técnicas têm sido usadas para medir processos ópticos não-lineares, tanto refrativos quanto absorcivos, referente a estados excitados e absorções de multi-fótons. As mais comumente empregadas são: franjas de Maker (86), mistura de quatro ondas (87), geração de terceiro harmônico (88), Varredura-Z (89), técnica de excitação e prova (*pump-probe*) (44) e fluorescência excitada por pulsos ultracurtos. Dentre elas, a técnica de Varredura-Z (VZ) (90) ganhou bastante notoriedade nos últimos anos devido à sua alta sensibilidade e por permitir que se estime a seção de choque de AMF, através de uma simples relação entre a variação da transmitância observada e o coeficiente de absorção não-linear. Ela é sem dúvida uma das técnicas espectroscópicas não-lineares mais difundidas atualmente. A seguir serão descritas as técnicas de Varredura-Z convencional, varredura-Z utilizando contínuo de luz branca, a técnica de fluorescência excitada por pulsos de femtossegundos e fluorescência resolvida no tempo utilizando pulsos de picossegundos.

4.2.1 A TÉCNICA DE VARREDURA Z

Nesta seção fazemos uma descrição geral do aparato experimental e da fundamentação teórica da técnica de varredura-Z (VZ) que foram utilizados nas medidas das seções de choque de absorção de multi-fótons. No experimento de varredura-Z absorciva (do inglês: *Open aperture Z-scan*), o que se mede é a potência total transmitida quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação (Fig. 4.4 a, b e c).

Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida para a amostra em uma dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não-lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância

normalizada $T(z)=P(z)/P(z_\infty)$. Nesse caso, o resultado observado, é uma curva da transmitância normalizada em função da posição da amostra ao longo do eixo Z (Fig. 4.4 d).

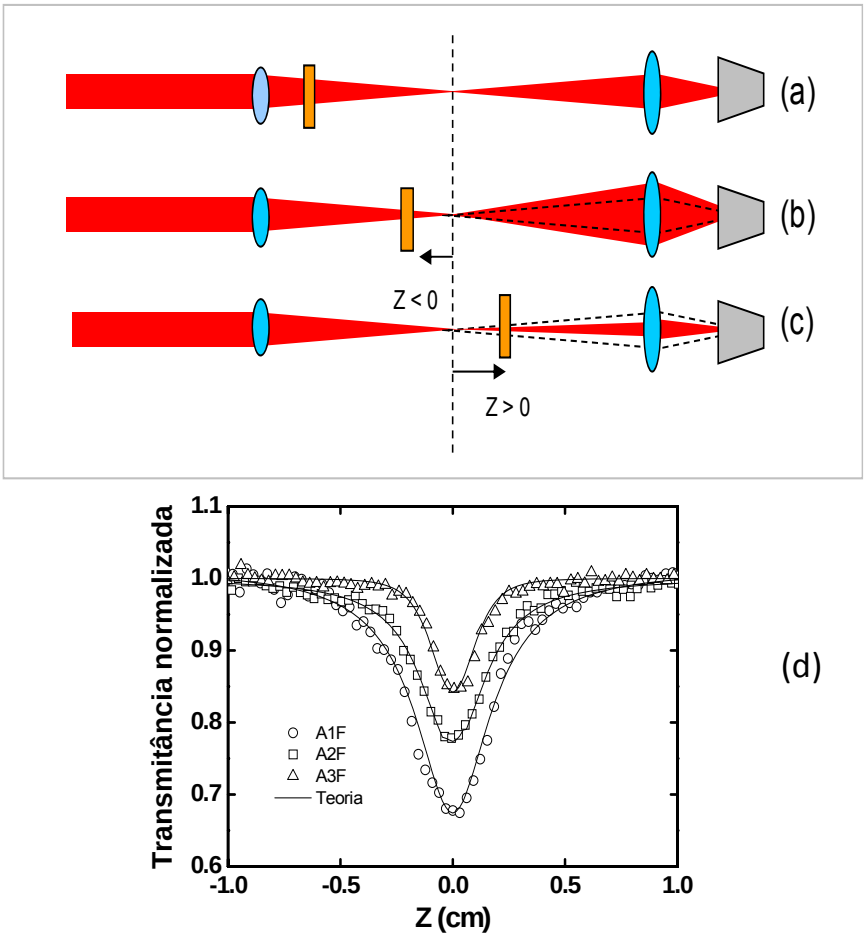

Figura 4.4 – Diagrama representativo da técnica de varredura-Z na configuração de fenda aberta. À medida que a amostra é deslocada em torno do plano focal, sua transmitância é medida pelo detector (Fig. 4.4 a, b e c). Na Fig. 4.4d é mostrado a transmitância normalizada em função da posição da amostra ao longo do eixo Z para diferentes processos de absorção não-linear.

Dependendo do tipo de processo envolvido na medida, as curvas de variação da transmitância em função da posição Z terão comportamentos um pouco distintos e, portanto, diferentes abordagens teóricas devem ser utilizadas.

Fundamentos teóricos

Efeitos ressonantes como absorção de estado excitado não são abordados nesta tese e, portanto, a seguir serão apresentados apenas os fundamentos teóricos associados a efeitos não ressonantes, como absorção de multi-fótons. No caso de uma não linearidade absorciva, o

campo eletromagnético da luz laser incidente em um material óptico não-linear induz uma absorção dependente da intensidade, que pode ser expressa como (91):

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I + \alpha_3 I^2 + ... + \alpha_n I^{n-1}, \tag{4.1}$$

em que I a intensidade do feixe laser e α_0, α_2, α_3, α_n são os coeficientes de absorção linear, de dois, três e n fótons, respectivamente. Considerando que cada um dos processos ocorre isoladamente para um comprimento de onda específico, a mudança da intensidade, $I(z,r,t)$, com a profundidade de penetração, z, é governada por:

$$\frac{dI(z,r,t)}{dz} = -\alpha_n I^n(z,r,t), \tag{4.2}$$

sendo α_n o coeficiente de absorção de ordem n, o qual representa o número de fótons absorvidos simultaneamente. A solução genérica da Eq. (4.2) é dada por:

$$I_S(z,r,t) = \frac{I_E(z,r,t)}{\sqrt[n-1]{1+(n-1)\alpha_n L I_E^{n-1}(z,r,t)}} \tag{4.3}$$

em que $I_S(z,r,t)$ e $I_E(z,r,t)$ são as intensidades na saída e na entrada da amostra, respectivamente, e L é a espessura do material. Assumindo um feixe com perfil espacial Gaussiano, a Eq. (4.3) pode ser reescrita como:

$$I_S(z,r,t) = \frac{I_0 e^{\frac{-2r^2}{w_z^2}} \frac{w_0^2}{w_z^2}}{\sqrt[n-1]{1+(n-1)\alpha_n L \left(I_0 e^{\frac{-2r^2}{w_z^2}} \frac{w_0^2}{w_z^2} \right)^{n-1}}}, \tag{4.4}$$

na qual z é a posição da amostra, r é a coordenada radial do feixe, $w_z^2 = w_0^2\left(1+z^2/z_0^2\right)$ e w_z e w_0 representam o raio do feixe numa posição z qualquer e no foco, respectivamente. $I_0 = I(0,0,t)$ representa a intensidade no centro do feixe ($r = 0$) na posição focal ($z = 0$). Assim, a potência total do pulso, $P(z,t)$, pode ser calculada ao se integrar a intensidade $I_S(z,r,t)$ sob a área em r.

$$P(z,t)=\int_0^{\infty}\frac{I_0 e^{\frac{-2r^2}{w_z^2}}\frac{w_0^2}{w_z^2}}{\sqrt[n-1]{1+(n-1)\alpha_n L\left(I_0 e^{\frac{-2r^2}{w_z^2}}\frac{w_0^2}{w_z^2}\right)^{n-1}}}2\pi r dr \tag{4.5}$$

Com a Eq. 4.5 pode-se obter, para cada um dos processos não-lineares, a potência do pulso na saída da amostra, $P(z,t)$, bastando substituir *n* e calcular a integral. As potências $P(z,t)$ calculadas para os processos de A2F e A3F são dadas por:

$$P_{A2F}(z,t)=\frac{\pi}{2}I_0 w_0^2 e^{-\alpha_0 L}\frac{\ln(q_0+1)}{q_0},\ sendo\ q_0=\frac{I_0\alpha_2 L w_0^2}{I_0 w_0^2/w_z^2} \tag{4.6}$$

$$P_{A3F}(z,t)=\frac{\pi}{2}\frac{w_z^2}{\sqrt[2]{2\alpha_3 L}}\ln\left(\sqrt{1+q_1}+\sqrt{q_1}\right),\ sendo\ q_1=2\alpha_3 L\left(\frac{I_0 w_0^2}{I_0 w_0^2/w_z^2}\right)^2 \tag{4.7}$$

Contudo, no caso da A2F, o coeficiente de absorção linear, α_0, é levado em consideração, uma vez que este tipo de processo pode ocorrer muito próximo a região de absorção linear. Incluindo a variação temporal do pulso, e assumindo que o mesmo tem perfil gaussiano, as Eqs. 4.6 e 4.7 podem ser integradas no tempo para fornecer a transmitância de energia normalizada, *TN* (*Z*), para os distintos processos de absorção de dois e três fótons, de acordo com a Eq. (4.8).

$$TN(z)=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}P(t)\,dt}{\int_{-\infty}^{\infty}P_i(t)\,dt}, \tag{4.8}$$

sendo *P(t)* a potência na saída da amostra (ou potência transmitida), dada pelas Eqs. 4.6 e 4.7, e $P_i(t)$ a potência incidente na amostra. Este procedimento fornece as equações de Transmitância Normalizada (TN) para os processos de absorção de dois e três fótons como:

$$TN_{A2F}(z)=\frac{1}{\sqrt{\pi}q_o(z,0)}\int_{-\infty}^{\infty}\ln\left[1+q_o(z,0)e^{-\tau^2}\right]d\tau,\ com\ q_o=\beta I_o L\left(1+\left(z^2/z_o^2\right)\right)^{-1} \tag{4.9}$$

$$TN_{A3F}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sqrt[3]{q_1}} \int_0^1 \frac{R(x)}{x\sqrt{-\ln(x)}} dx, \; com \; \mathrm{R}(x) = \ln\left(\sqrt{1+q_1x^2} + \sqrt{q_1x^2}\right) \tag{4.10}$$

Estas expressões são utilizadas para ajustar os dados experimentais das curvas de Varredura-Z. Através do ajuste dos dados experimentais utilizando as Eqs. (4.9) e (4.10), podem-se obter os coeficientes de absorção não-linear α_n. A linha sólida na Fig. 4.4 (d) ilustra os ajustes teóricos obtidos através dessas equações. Contudo, a absorção é normalmente quantificada por uma seção de choque de absorção, σ. No regime linear, esta seção de choque não depende da intensidade. Contudo, para um processo de absorção não-linear, surgem termos não-lineares na polarização fazendo com que σ seja dependente da intensidade de bombeio. Esta seção de choque σ pode ser pensada como a seção de choque efetiva do material. Para um processo de absorção não-linear, pode-se escrever:

$$\sigma = \sigma_{AnF}\left(\frac{I}{h\nu}\right)^{n-1}, \tag{4.11}$$

na qual σ_{AnF} é definida como a seção de choque de absorção de *n* fótons do material, sendo este um valor absoluto, dependente apenas do material. O termo entre parênteses representa o fluxo de fótons de um feixe de bombeio com intensidade *I,* sendo *hν* a energia do fóton. Sabendo que $\alpha = \sigma N_0$, sendo N_0 a concentração de espécies absorvedoras (moléculas/cm^3), e utilizando as Eq. (4.2) e (4.9), pode-se calcular a seção de choque de absorção de *n*-fótons do material como:

$$\sigma_{AnF} = \frac{\alpha_n (h\nu)^{n-1}}{N_0} \tag{4.12}$$

Utilizando o coeficiente de absorção de *n*-fótons, α_n, determinado através da técnica de Varredura-Z, e substituindo na Eq. (4.10), pode-se determinar a seção de choque de absorção de *n*-fótons, σ_{AnF}, do material.

Aparato experimental da técnica de VZ convencional

O aparato experimental de VZ usado nas medidas não-lineares de AMF (Fig.4.5) 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. Esse pulso incide em um amplificador paramétrico (TOPAS-Quantronix) que gera radiação com características laser na faixa de 460 nm à 2200 nm.

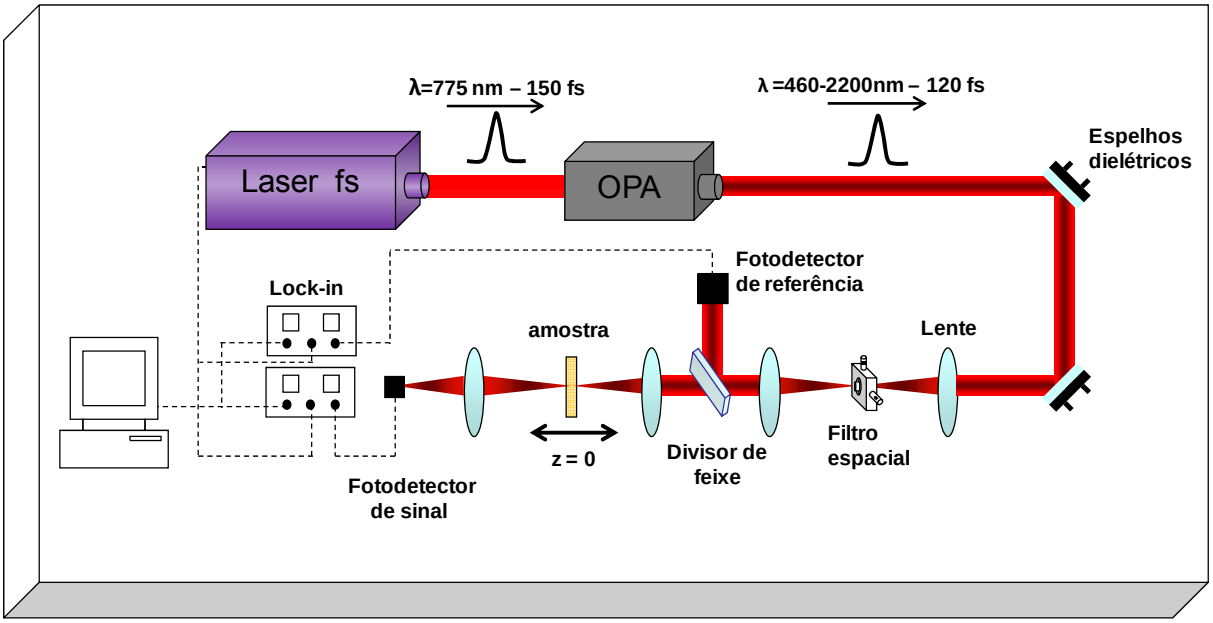

Figura 4.5 – Diagrama representativo do **a**parato experimental da técnica de VZ convencional utilizando pulsos de femtossegundos.

Os pulsos provenientes do TOPAS apresentam uma largura temporal em torno de 120 fs determinada através de medidas de auto-correlação em um cristal de treonina. Esse feixe passa por um sistema de espelhos dielétricos que separa as diferentes componentes espectrais do 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 (TEM_{00}). Por isso, esse feixe passa por um filtro espacial que elimina consideravelmente os outros modos. Após a filtragem do modo, que agora pode ser considerado gaussiano, o feixe é direcionado para o experimento de VZ, que é constituído de uma lente convergente de distância focal de $f = 11$ 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. Também é utilizado um divisor de feixe, colocado antes do sistema de VZ, que direciona cerca de 10 % da potência para outro fotodetector que serve como referência para compensar flutuações de potência do laser e, consequentemente, aumentar a resolução do aparato experimental.

Para as medidas de efeitos de polarização, realizadas para os compostos quirais, foi adicionada ao sistema de VZ uma lâmina de um quarto de onda que modifica o estado de polarização do pulso ultracurto de linear para circular.

A Técnica de VZ com pulsos de Luz Branca

Outra técnica que também foi utilizada durante o desenvolvimento do presente trabalho é a técnica de varredura-Z utilizando contínuo de luz branca, gerado em água destilada (VZLB) (92). Essa técnica permite a obtenção de efeitos ópticos não-lineares como AMF em função do comprimento de onda de excitação em uma única varredura. Isso possibilita economia do tempo de uso do laser, medições em amostras instáveis quimicamente, monitoramento de reações químicas e de efeitos de temperatura. Além disso, por ser uma medida obtida em um tempo em torno de 1 minuto, a mesma pode eliminar flutuações de longo tempo do laser, e garante que as flutuações observadas para comprimentos de onda no azul serão as mesmas observadas para os comprimentos de onda no vermelho, fazendo com que o espectro medido esteja correlacionado. Mesmo essa técnica sendo razoavelmente nova, ela se mostrou eficaz tanto para medidas não-lineares ressonantes, como absorção saturada e saturada reversa, quanto para medidas não ressonantes de A2F (92).

Para gerar o pulso de luz branca (LB), é utilizado o mesmo sistema descrito anteriormente, com pulsos de 120 fs e 50 μJ centrado em 1110 nm com taxa de repetição de 1 KHz. Como mostra a Fig. 4.6, esses pulsos são focalizados por uma lente com distância focal de f = 10 cm em uma célula de quartzo com 2 cm de comprimento contendo água destilada. O feixe de bombeio em 1110 nm é eliminado por um filtro (IR) que transmite somente comprimentos de onda menores que 830 nm. Isso garante que a alta intensidade do pulso do laser (1110 nm) não incida na amostra, evitando efeitos espúrios de A2F como, geração de luz branca no próprio solvente. A energia do pulso de luz branca fica em torno de 1,5 μJ. Após a passagem pelo filtro, o feixe é re-colimado por uma lente e direcionado para a configuração tradicional de varredura-Z. Outra lente com distância focal de f = 5 cm é usada para focalizar o feixe na amostra. Após a passagem pela amostra, o feixe é atenuado por um filtro de intensidade e focalizado na entrada de uma fibra óptica. Essa fibra óptica (com núcleo de 0,5 mm de raio) é posicionada através de um sistema *xyz*, estando conectada a um espectrômetro com resolução de aproximadamente 2 nm (USB 2000, Ocean Optics).

As medidas de VZ são feitas com a translação da amostra ao longo do foco da lente. Durante a medida, o sinal adquirido corresponde à transmitância do pulso de LB em função

da posição z da amostra relativa ao foco da lente. Para cada ponto da varredura é feita uma média de 1000 aquisições do pulso de luz branca pelo espectrômetro, o que atenua a flutuação do sinal entre os pontos da varredura. Cada uma dessas médias é adquirida ponto a ponto pelo programa que controla o experimento de VZ (*LabView*). Ao final de uma varredura completa, cada comprimento de onda do espectro é analisado separadamente, e as assinaturas-Z são construídas individualmente. Cada uma dessas curvas é normalizada pela transmitância linear da amostra adquirida na posição inicial, ou seja, para z muito distante do foco. Esse processo fornece as transmitâncias normalizadas tradicionais da varredura-Z para cada comprimento de onda.

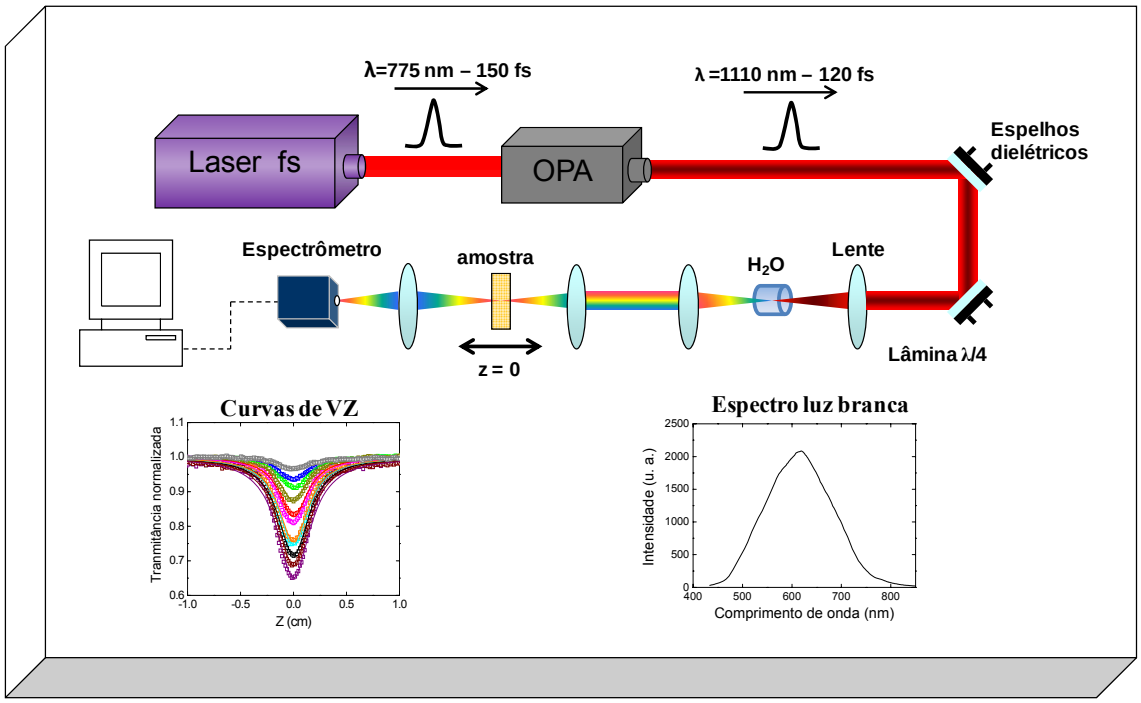

Figura 4.6 – Aparato experimental da técnica de varredura-Z com pulsos de luz branca. Nos detalhes pode-se observar o espectro de luz branca e as curvas de VZ para diferentes comprimentos de onda.

Para verificar se não há efeitos espúrios na polarização durante a geração do contínuo de luz branca na cubeta contendo água destilada, a qual pode afetar o espectro de A2F, foram realizadas medidas da intensidade da luz branca em função da polarização do feixe de excitação. A Fig. 4.7 mostra o mapa de cor que evidência a preservação da polarização linear durante a geração do contínuo de luz branca. Observa-se que todas as componentes espectrais contidas no contínuo de luz branca, mostrada na Fig. 4.6, seguem a lei de Malus. O gráfico está defasado de $\pi/2$ para obter uma melhor visualização espectral.

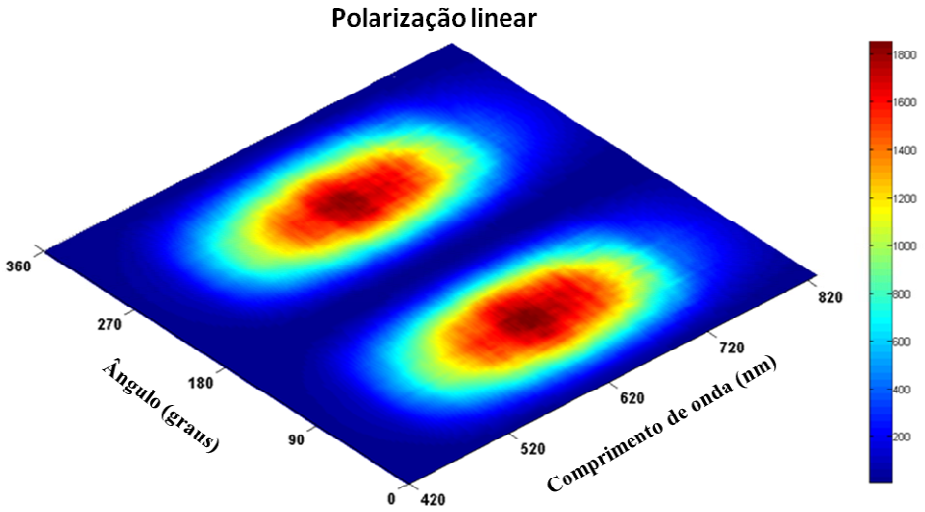

Figura 4.7 – Mapa de cor da preservação da polarização linear durante a geração de luz branca na cubeta contendo água destilada.

4.2.2 FLUORESCÊNCIA EXCITADA VIA PULSOS ULTRACURTOS

Outra técnica que vem sendo empregada para a determinação do coeficiente de AMF é a fluorescência excitada via pulsos ultracurtos. Uma representação esquemática desta técnica é mostrada na Fig. 4.8. Basicamente, um feixe laser de pulsos ultracurtos (geralmente femtossegundos) não ressonantes promove a excitação da amostra via AMF. Uma vez excitada, a amostra relaxará para o estado fundamental radiativamente. Utilizando um sistema de coleção da luz emitida e um monocromador associado a uma fotomultiplicadora, pode-se quantificar a seção de choque de A2F.

Para tanto, o sinal de fluorescência induzido por A2F, coletado por um período de tempo t e espectralmente integrado sobre o intervalo de comprimento de onda λ_{min} e λ_{max}, depende do perfil temporal e espacial do pulso laser. Este sinal é descrito por (93):

$$F_{A2F}(\lambda) = \frac{\alpha C \sigma_{A2F}(\lambda) P^2 t}{2\zeta (h\nu)^2 \tau(\lambda) \Delta x(\lambda) \Delta y(\lambda)} \left(\frac{2\ln 2}{\pi}\right)^{3/2} \int_{\lambda\min}^{\lambda\max} \varphi(\lambda')\eta(\lambda') d\lambda', \qquad (4.13)$$

em que C é a concentração de moléculas, $\varphi(\lambda')$ é a eficiência quântica de fluorescência diferencial, α é o fator geométrico de coleta da fluorescência, $\eta(\lambda')$ é a eficiência diferencial

de coleta de fótons (incluindo o fator geométrico e a eficiência quântica do fotodetector), ζ é a taxa de repetição do laser (em Hz), P é a potência média do laser (em Watts), τ tal é a largura temporal completa a meia altura do pulso (do inglês: *full width at half-maximum-FWHM*) dada em segundos, $\Delta x(\lambda)$ e $\Delta y(\lambda)$ são os diâmetros do feixe FWHM nas respectivas direções horizontal e vertical.

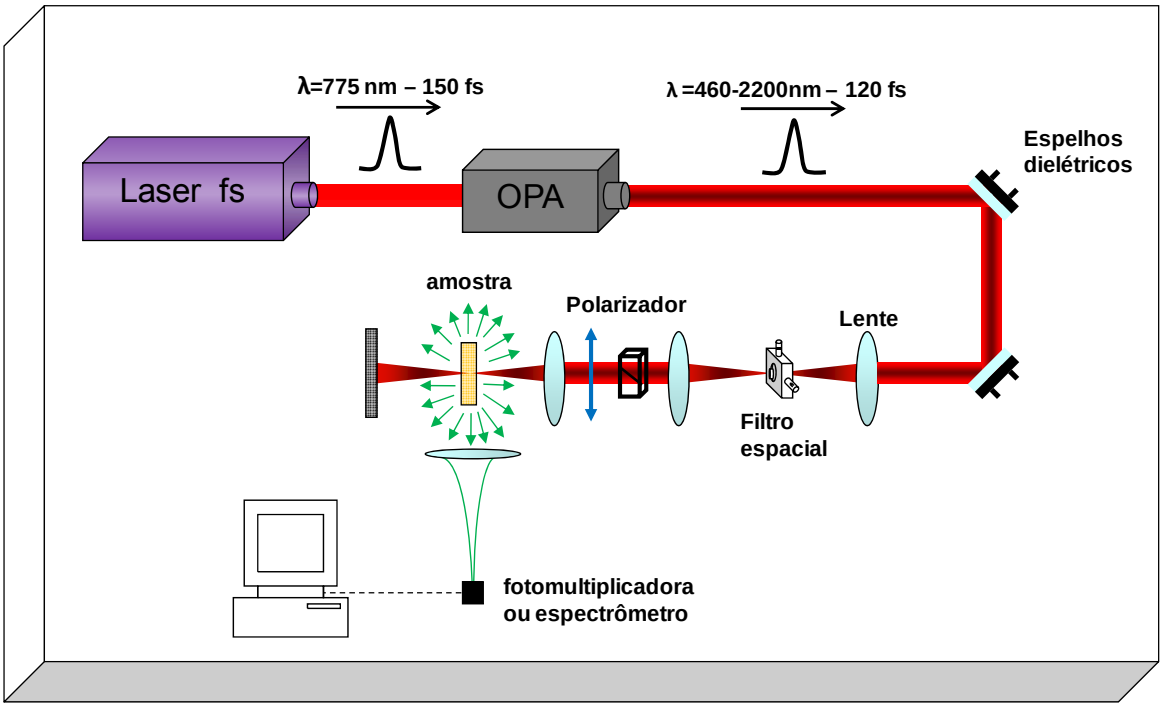

Figura 4.8 – Aparato experimental da técnica de fluorescência excitada por A2F.

Como pode ser notado, para a determinação da seção de choque de A2F através desta técnica é necessária uma ampla caracterização do pulso laser e do próprio sistema de detecção. Por esse motivo, não utilizamos essa técnica para medida da magnitude da seção de choque de A2F, apenas para verificar a ordem do processo de multi-fótons. Como as moléculas são excitadas via A2F, a dependência da emissão com a intensidade do feixe de excitação deve depender do número de fótons envolvido no processo, como mostrado na Eq. (4.13). Por exemplo, no caso de um processo de A2F uma dependência quadrática é observada, ao passo que, para o processo de A3F a dependência é cúbica.

4.2.3 FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

Para medir o tempo de vida da fluorescência dos compostos quirais, foi utilizado o segundo harmônico dobrado de um laser *Q-switched* e *mode-locked*, que fornece um trem de pulsos de 70 ps em 532 nm. Esse feixe em 266 nm foi focalizado na amostra com uma lente de distância focal de $f = 12\ cm$. As amostras foram colocadas em cubetas de 2 mm de sílica fundida. O sinal da fluorescência foi coletado perpendicularmente a excitação através de uma fibra óptica de 1 mm de diâmetro. A fibra direciona a fluorescência para um detector de silício, com tempo de resposta em torno 500 ps, o qual foi suficiente para resolver o tempo de vida da fluorescência para os compostos. Para evitar espalhamento de luz, foi utilizado um filtro passa alta. O sinal é medido e simultaneamente registrado em um oscilador digital de 1 GHz. Uma vez que o decaimento exponencial das medidas do tempo de vida da fluorescência é da ordem do tempo de resposta do detector, foi utilizado o método de deconvolução para estimar de forma mais adequada o tempo de vida.

4.2.4 APARATO PARA MEDIDAS DO EFEITO DE TEMPERATURA

Medidas do efeito da temperatura sobre as propriedades ópticas lineares e não-lineares foram realizadas para os compostos derivados da vitamina A. Para tanto, foi desenvolvido um sistema de controle de temperatura, como ilustrado na Fig. 4.9.

As medidas lineares foram feitas com um espectrômetro, Cary 17, adaptado a um sistema de variação da temperatura para amostras líquidas ou sólidas. Esse sistema é constituído por um porta-amostra de cobre cuja base está fixa a um sistema de aquecimento. Um termopar foi utilizado para fornecer o valor da temperatura na amostra. Para estabilizar a temperatura no valor desejado, foi usado um controlador eletrônico de temperatura (*Eurotherm*). Antes da medida do espectro linear, a solução ficava termalizando por alguns minutos para que o equilíbrio térmico seja atingido. A cubeta, no caso das soluções, foi bem lacrada para evitar a evaporação do solvente.

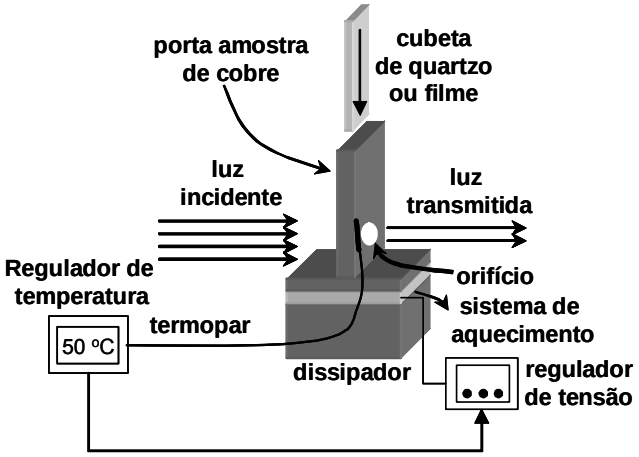

Figura 4.9 – Esquema ilustrativo do aparato experimental de medida de absorção linear e não-linear em função da temperatura. Figura adaptada da ref. (94).

Todas as medidas foram feitas da seguinte forma: iniciou-se a obtenção dos espectros com a temperatura ambiente (~20°C) e aqueceu-se a amostra, de cerca de dez em dez graus até a temperatura final, que ficou em torno dos 75 ^{o}C. Obtivemos também alguns espectros retrocedendo a temperatura até a ambiente, para verificar se algum efeito de degradação ou evaporação do solvente havia ocorrido. Esse mesmo procedimento foi realizado para as medidas de VZ para obter o efeito da temperatura sobre o processo de A2F. Nesse caso, o sistema ilustrado na Fig. 4.9 era colocado no sistema de translação de VZ.

5 DERIVADOS DA VITAMINA A

5.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, moléculas orgânicas π-conjugadas emergiram como candidatos em potencial para aplicações em dispositivos fotônicos devido a sua estabilidade molecular, flexibilidade estrutural e fácil manipulação química (95). Dentre estes materiais, os carotenóides e seus metabólitos constituem uma importante classe de moléculas orgânicas π-conjugadas lineares que exibem alto grau de delocalização eletrônica e dinâmicas ultra-rápidas, essenciais para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. O β-caroteno, por exemplo, possui uma importante função na captura de luz durante o processo de fotossíntese bacteriana (96, 97); o retinal é responsável pelo processo de transdução da luz em impulsos nervosos, o qual envolve uma série de eventos bioquímicos na bacteriorhodopsina (77).

Nos últimos anos, não linearidades de terceira ordem de derivados da vitamina A foram exaustivamente estudados ambos teórica e experimentalmente, via geração de terceiro harmônico e cálculos de química quântica. Van Beek e Albrecht (88, 98) investigaram a fase e a magnitude da suscetibilidade não-linear de terceira ordem do β-caroteno dissolvido em benzeno empregando a técnica de franjas de Maker. Mais recentemente, Marder e colaboradores (99) estudaram não linearidades de terceira ordem em carotenóides polarizados usando geração de terceiro harmônico. Eles observaram o engrandecimento da não linearidade resultante de uma transferência de carga intramolecular da cadeia poliênica para os grupos laterais. Beljonne et. al. (100), usando métodos teóricos como interação de configuração (*configuration interaction* - CI), investigaram os estados excitados singletos de mais baixa energia do β-caroteno. Eles também estudaram a resposta óptica não-linear aplicando o método de soma de estados. Contudo, pouco se sabe sobre o processo de A2F de compostos carotenóides e seus metabólitos empregando pulsos de femtossegundos em uma

ampla janela espectral, informação primordial para futuras aplicações desses compostos em dispositivos puramente ópticos.

O primeiro trabalho reportado na literatura que investigou o comportamento espectral da absorção por dois fótons nessa família de compostos orgânicos foi Birge *et. al.* em 1982 (101). Neste trabalho, eles usaram a técnica de fluorescência induzida por A2F com pulsos de nanossegundos para investigar os estados eletrônicos de mais baixa energia presente no retinal. Eles observaram um deslocamento para o infravermelho entre o espectro de A2F e a banda de absorção linear, indicando a presença de um estado permitido por A2F próximo ao estado $1^1B_u^+$-*like*, até então desconhecido nessa classe de moléculas orgânicas. Mais recentemente, Yamaguchi e Tahara (102) usaram a técnica de excitação e prova (*pump-probe*) com pulsos de femtossegundos para medir o espectro de A2F do **ATR**. Eles também observaram um deslocamento para a região do infravermelho no pico do espectro de A2F com respeito ao espectro de um fóton, o qual também foi atribuído a um estado de mais baixa energia fortemente permitido por A2F. Contudo, nenhum desses trabalhos quantificou a magnitude da seção de choque, apenas o comportamento espectral.

Neste contexto, nesta tese foi investigado o espectro de seção de choque de A2F degenerada de quatro compostos derivados da vitamina A (*all-trans* ácido retinóico (**ATAR**), *all-trans* retinal (**ATR**), *trans*-β-apo-8'-carotenal (**TβA8C**) e *all-trans*-β-caroteno (**ATβC**)) empregando a técnica de Varredura-Z convencional e a técnica de Varredura-Z usando o contínuo de luz branca. Parâmetros espectroscópicos das transições eletrônicas para os estados excitados singletos, os quais estão diretamente relacionados com as propriedades fotofísicas desses compostos, foram obtidos através do ajuste teórico do espectro de A2F empregando o modelo de soma de estados simplificado. A análise e interpretação do espectro não-linear foram corroboradas pelas predições teóricas das transições permitidas por A1F e A2F usando o formalismo da função resposta dentro da teórica do funcional da densidade (DFT).

5.2 ESPECTROSCOPIA LINEAR E POR A2F: CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL E CÁLCULOS TEÓRICOS

A Fig. 5.1 ilustra o espectro de absorção óptica do **ATAR** em DMSO, **ATR** em etanol, **TβA8C** e **ATβC** em tolueno. Estes solventes foram escolhidos devido à necessidade de altas concentrações nas medidas de ONL, uma vez que os efeitos investigados nessa tese são não ressonantes.

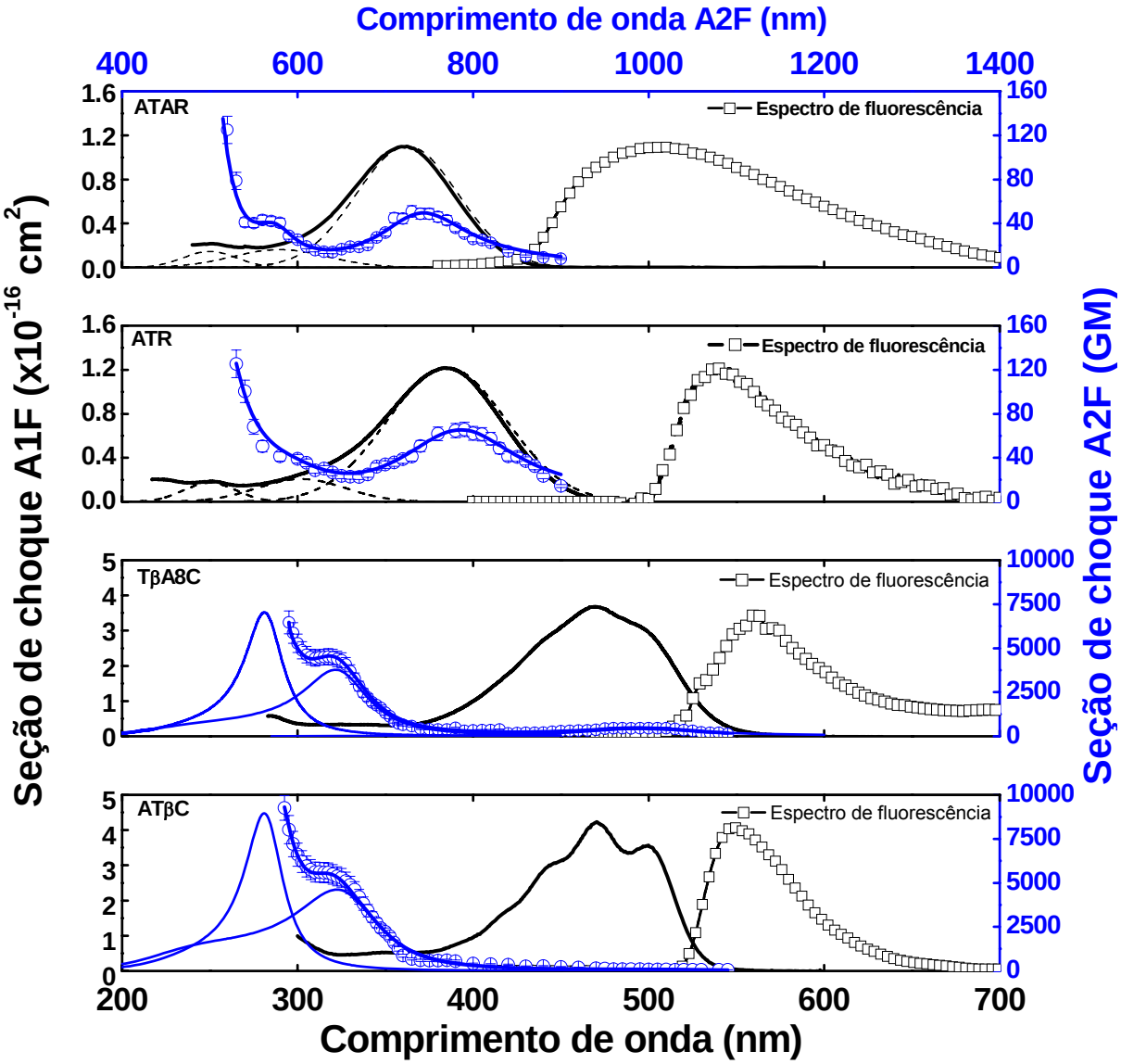

Figura 5.1 – Espectro de absorção linear (curva sólida em preto), fotoluminescência (quadrados vazios) e seção de choque de A2F (círculos azuis) para o **ATAR**, **ATR**, **TβA8C e ATβC**. As linhas tracejadas representam a decomposição gaussiana do espectro de absorção linear e a linha sólida azul é o ajuste teórico do espectro de A2F usando o modelo SOS.

O espectro de absorção, para os dois primeiros compostos, pode ser decomposto em três bandas correspondentes a três transições eletrônicas usando o método de decomposição gaussiana (103). As linhas tracejadas representam o resultado da decomposição gaussiana para o espectro de absorção linear com máximo em *362 nm*, *290 nm* e *240 nm* para o **ATAR** e *385 nm*, *300 nm* e *250 nm* para o **ATR**.

Observa-se que o espectro de absorção linear do **ATR** possui um deslocamento para o vermelho de 23 nm (1650 cm^{-1}) em relação ao **ATAR** devido a diferença entre os grupos doadores e aceitadores de elétrons em cada composto, bem como a interação de cada molécula com os diferentes solventes utilizados. Já os espectros de absorção linear dos compostos carotenóides apresentam uma banda de absorção entre 430-550 nm com estrutura vibrônica, as quais estão associadas com os dois grupos terminais β-ionona para o **ATβC** e com o grupo carbonila para o **TβA8C** (104, 105). As progressões vibrônicas exibem picos separados por 155 meV em ambas moléculas. Além disso, esses compostos exibem uma banda de absorção intensa centrada em 470 nm, a qual possui um deslocamento para o vermelho (deslocamento batocrômico) em comparação aos retinóides (metabólitos dos carotenóides) de aproximadamente 5750 cm^{-1}. Esse deslocamento está associado com o maior comprimento da cadeia poliênica, análogo ao que ocorre com o elétron em um poço de potencial com diferentes comprimentos (106). Ainda na Fig. 5.1, os quadrados vazios representam o espectro de fotoluminescência excitada no máximo da banda de menor energia (permitida por A1F) do espectro de absorção linear de cada composto. Em todos os casos, os espectros de fotoluminescência apresentam uma banda larga com máximos centrados em 507 *nm* para o **ATAR,** 540 *nm* para o **ATR,** 560 *nm* para o **TβA8C** e 548 *nm* para o **ATβC**. O deslocamento de Stokes calculado para os compostos foi de 7455 cm^{-1} para o **ATR**, 7900 cm^{-1} para o **ATAR**, 3030 cm^{-1} para o **ATβC** e 3420 cm^{-1} para o **TβA8C.** As propriedades ópticas desses compostos dependem fortemente do comprimento de conjugação e de seus grupos doadores e aceitadores de elétrons (107). Tanto os retinóides quanto os carotenóides apresentam uma baixa emissão radiativa, com eficiência quântica de fluorescência inferior a 0,1 em solventes orgânicos (96, 97, 108-111). A Tabela 5.1 ilustra alguns parâmetros moleculares obtidos nessa tese e extraídos da literatura.

Os círculos azuis na Fig. 5.1 representam os espectros de seção de choque de A2F obtidos através da técnica de Varredura-Z com pulsos de femtossegundos, similares as curvas apresentadas na Fig. 5.2 para o **ATAR** e para o **ATR** em três diferentes comprimentos de onda. A diminuição na transmitância normalizada em função da posição Z na Fig. 5.2 (a) e (b) indica um processo de absorção de dois fótons puro, desde que o processo ocorra fora da

região de absorção linear do material. A Fig. 5.2 (c) e (d) mostra a dependência linear observada para a variação da transmitância normalizada (***ΔTN***) em função da intensidade em 750 nm para o **ATAR** e em 790 nm para o **ATR**. Tal comportamento é típico de um processo de A2F puro e foi observado em toda a região espectral investigada nessa tese.

Tabela 5.1 – Parâmetros espectroscópicos obtidos através das medidas ópticas lineares e não-lineares para os derivados da vitamina A.

Moléculas	*Estados*	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{emi} (nm)	*Stokes shift* (cm^{-1})	$*\varphi_f$	$*\tau_{10}$ (ps)	*Band gap* (*eV*)	σ_{A1F} (10^{-16} cm^2)	σ_{A2F} (*GM*)
	S_2	362						1,1	50
ATAR	S_3	290	507	7900	$<10^{-1}$	~ 4,0	2,7	0,17	38
	S_4	240						0,16	125
	S_2	385						1,22	64
ATR	S_3	300	538	7455	$<10^{-4}$	~ 4,0	2,58	0,23	46
	S_4	250						0,18	126
	S_2	470						3,68	450
TβA8C	S_3	325	560	3420	$<10^{-4}$	25,4	2,22	0,35	4500
	S_4	285						-	6500
	S_2	470						4,23	180
ATβC	S_3	330	550	3030	$<10^{-4}$	8,4	2,26	0,45	5500
	S_4	285						-	9100

λ_{max}^{abs} é o comprimento de onda referente ao pico da banda de absorção, λ_{max}^{em} é o comprimento de onda do pico da banda de emissão, φ_f é a eficiência quântica de fluorescência, τ_{10} é o tempo de vida da fluorescência. O símbolo * indica que estes parâmetros foram obtidos da literatura (96, 97, 108-111).

O espectro de A2F apresenta um efeito de engrandecimento ressonante para todos os compostos, quando a frequência de excitação se aproxima da banda de absorção linear, bem como duas bandas permitidas por A2F centradas em *745 nm* e *560 nm* para o **ATAR,** *790 nm* e *600 nm* para o **ATR**, 650 nm e 990 nm para o **TβA8C** e apenas uma banda permitida por A2F em 650 nm para o **ATβC**. Como pode ser observado, o espectro de A2F do **ATβC** não apresenta uma banda correspondente ao estado permitido por A1F em 470 nm.

Como discutidos no Capítulo 3, as regras de seleção por paridade para processo de A1F e A2F são antagônicas. No entanto, em moléculas não centrossimétricas como o **ATR**, **ATAR** e **TβA8C** essas regras podem ser relaxadas, de tal forma que estados eletrônicos possam ser acessados por ambos os processos. Como a molécula **ATβC** possui um centro de inversão é de se esperar que as regras de seleção de dipolo elétrico sejam preservadas. Uma

discussão mais quantitativa acerca da simetria molecular e regras de seleção serão apresentadas concomitantemente com os resultados teóricos.

É fato conhecido na literatura que carotenóides e seus metabólitos possuem um estado eletrônico de mais baixa energia de paridade 2^1Ag^-*-like*, proveniente da cadeia poliênica, o qual é responsável por várias das propriedades físico-químicas desses compostos (112). Nas últimas décadas, esse estado foi alvo de inúmeros trabalhos devido a seu caráter um tanto quanto peculiar (96, 101, 113-116). Além de ser altamente permitido pelo processo de A2F e praticamente proibido por A1F, ele é altamente influenciado pela conformação molecular do cromóforo no estado excitado, interação com o meio solvente e efeitos de temperatura (101, 113).

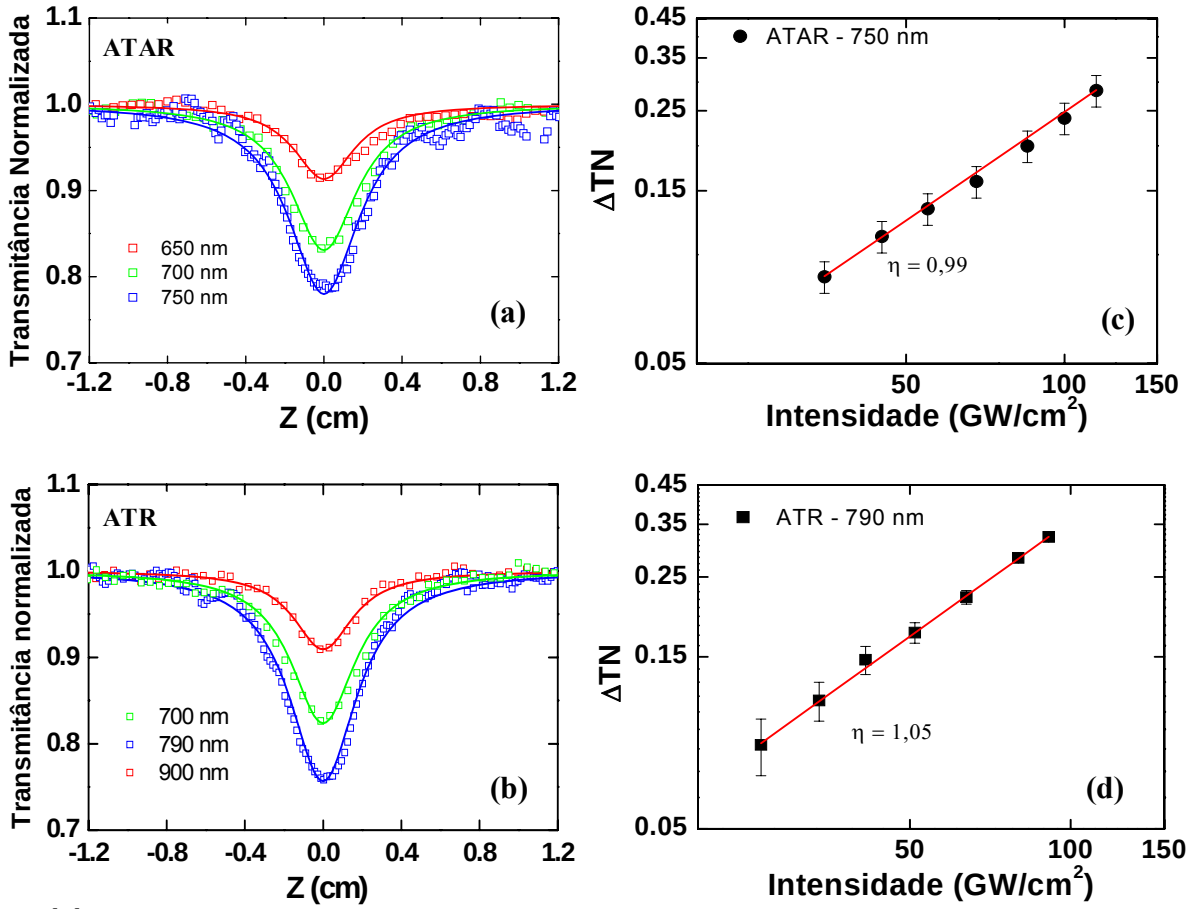

Figura 5.2 – Curvas de Varredura-Z na configuração de fenda aberta utilizando pulsos de femtossegundos com intensidades de aproximadamente 85 GW/cm^2 para três diferentes comprimentos de onda para (a) **ATAR** e (b) **ATR**. (c) e (d) mostram o gráfico da variação da transmitância normalizada em função da intensidade na escala log-log em 750 e 790 nm, respectivamente, para **ATAR** e **ATR**.

Neste contexto, embora os espectros de A2F para os compostos derivados da vitamina A não apresentem uma estrutura de banda associada a este estado, pode-se observar claramente que o centro da banda de A2F de mais baixa energia para os compostos não

centrossimétricos estão deslocadas, em energia, de aproximadamente *1000 cm*$^{-1}$ em relação ao estado de mais baixa energia permitido por um fóton. Esse resultado indica que o estado acessado por A2F não corresponde, necessariamente, ao estado acessado por um fóton. Nesse caso, atribuímos as bandas de mais baixa energia permitida por A2F a uma sobreposição entre os estados $1^1B_u^+$*-like* e 2^1Ag*-like*, os quais são fortemente permitidos por um e dois fótons, respectivamente. Embora não tenhamos observado, dentro do nosso erro experimental, nenhuma estrutura de banda próximo ao estado $1^1B_u^+$*-like* para o **ATβC**, foi adicionado o estado 2^1Ag^-*-like* no modelo de soma de estados devido ao considerável valor da seção de choque nessa região (~100 GM). A Fig. 5.3 mostra uma ampliação do espectro de A2F na região espectral do estado 2^1Ag^-*-like*, na qual pode se observar a considerável seção de choque para ambos os compostos e a estrutura de banda bem definida para o **TβA8C**.

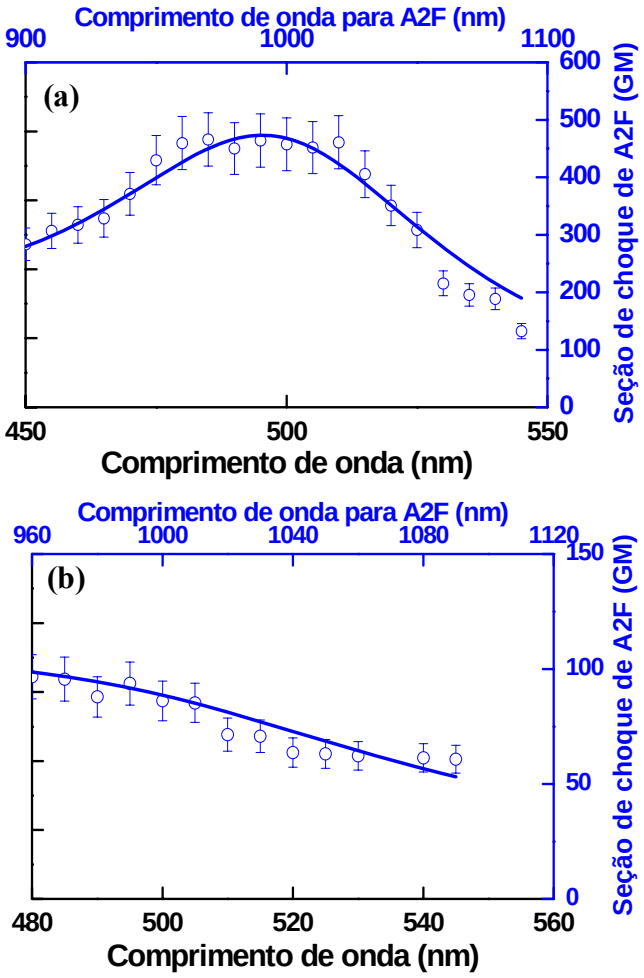

Figura 5.3 – (a) **TβA8C** e (b) **ATβC**. Ampliação do espectro de A2F na região espectral referente a presença do estado 2^1Ag^-*-like*.

O valor da seção de choque no pico da banda de A2F foi de aproximadamente 48 GM em *745 nm* e 38 GM em *560 nm* para o **ATAR,** 65 GM em *790 nm* e 46 GM em *600 nm* para o **ATR**, 4500 GM em 650 nm e 460 GM em 990 nm para o **TβA8C** e 5500 GM em 650 nm para o **ATβC**. Os compostos **ATβC** e **TβA8C** apresentam uma seção de choque de A2F extremamente elevada em torno de 650 nm (4500 GM para o **TβA8C** e 5500 GM para o **ATβC**). Como descrito no Capítulo 4, foi utilizado a técnica de varredura-Z com contínuo de luz branca para "resolver" essa banda altamente permitida por A2F. Para verificar se não há contribuição de estado excitado devido a proximidade com a banda de absorção linear, bem como a utilização da técnica de Varredura-Z com contínuo de luz branca, foi realizado medidas de Varredura-Z convencional usando um amplificador óptico paramétrico em função da intensidade. Foi observada uma dependência linear da variação da transmitância normalizada em função da intensidade (Fig. 5.4 (a) e 5.4 (b)), o qual indica que, de fato, essa região corresponde a um processo de A2F puro para um estado eletrônico em torno de 325 nm.

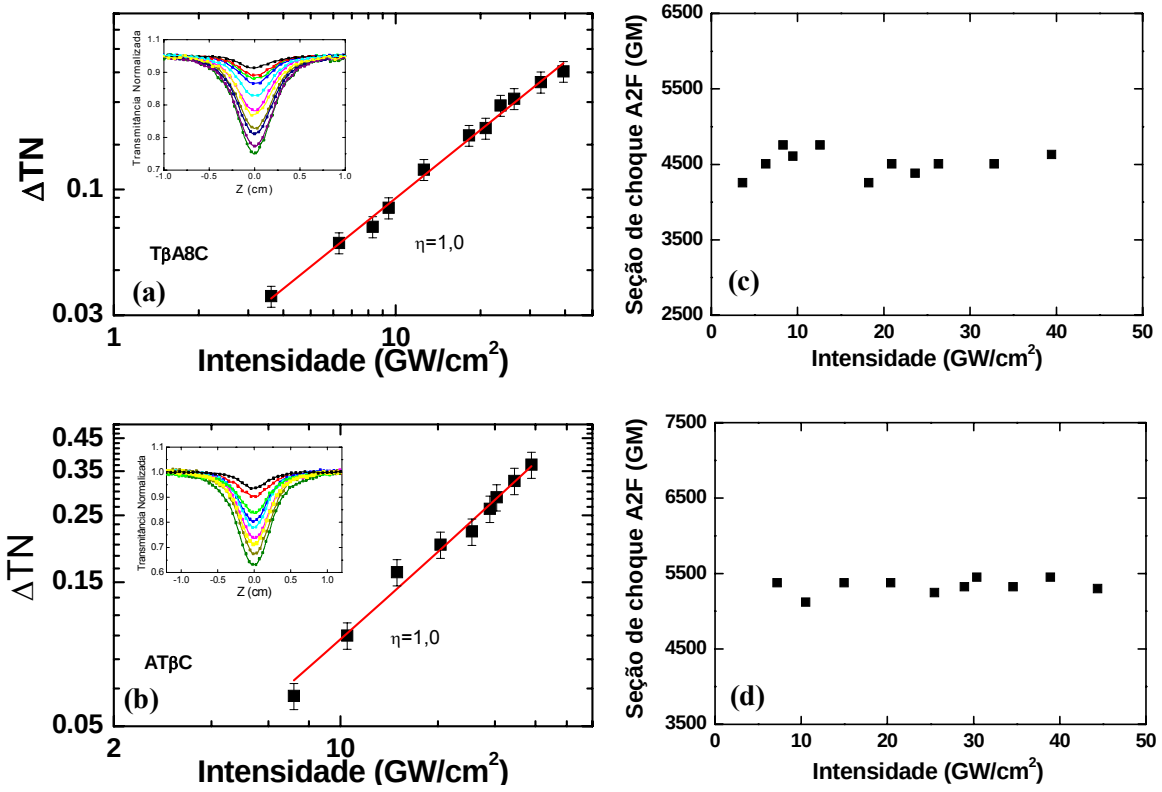

Figura 5.4– Gráfico da variação da transmitância normalizada em função da intensidade de pico na escala log-log em 650 *nm* para (a) **TβA8C** e (b) **ATβC**. As inserções mostram as curvas de Varredura-Z correspondentes a cada ponto da reta. (c) e (d) mostram a seção de choque de A2F em função da intensidade de excitação para o **TβA8C** e **ATβC**, respectivamente.

Adicionalmente, as Figs. 5.4 (c) e 5.4 (d) mostram que a magnitude da seção de choque de A2F possui uma pequena flutuação em torno de 4500 GM para o **TβA8C** e 5500 GM para o **ATβC**, corroborando os valores obtidos através da técnica de VZ com pulsos de luz branca.

Para obter uma análise mais completa a respeito da relaxação das regras de seleção e dos estados permitidos por absorção de um e dois fótons, foram realizados cálculos de química quântica usando o nível de teoria DFT. Inicialmente, foi realizado a otimização de geometria de equilíbrio do estado fundamental usando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31+G(d) como mostrado na Fig. 5.5. Observa-se uma alta planaridade da cadeia poliênica em todos os compostos com o anel β-ionona fora do plano da cadeia. Esta conformação é atribuída a uma repulsão estérica entre o hidrogênio do anel e a cadeia poliênica (117). Contudo, como a delocalização eletrônica nestes compostos encontra-se praticamente sobre a cadeia poliênica, sua alta planaridade contribui para favorecer o comprimento de conjugação efetivo aumentando a não linearidade. Neste sentido, esses resultados corroboram os valores altos das seções de choque obtidas através das técnicas experimentais.

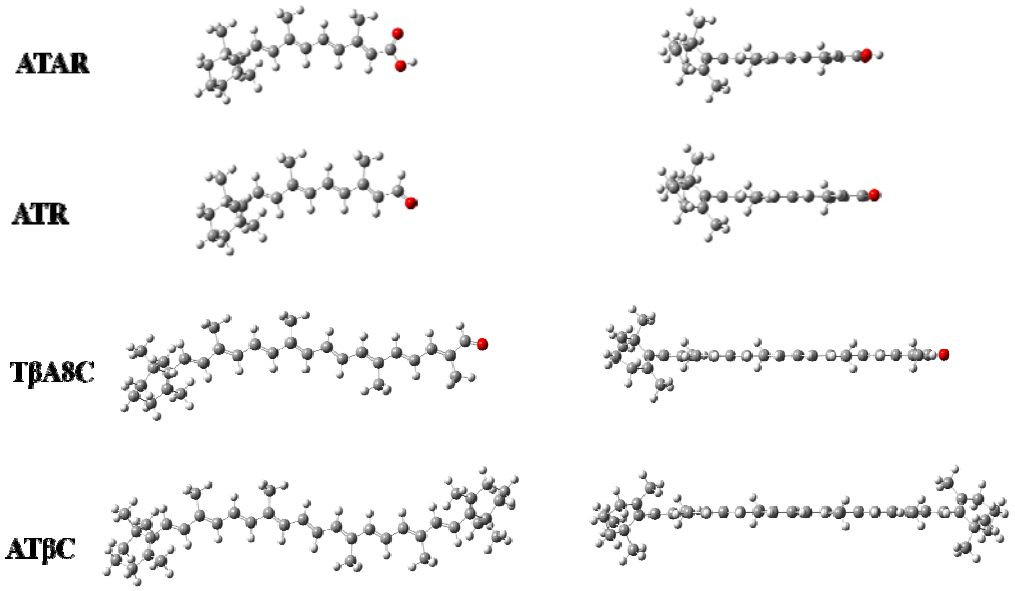

Figura 5.5 – Geometria de equilíbrio do estado fundamental para os compostos derivados da vitamina A.

Posteriormente foram realizados os cálculos de transição eletrônica por A1F e A2F usando o funcional CAM-B3LYP. Os resultados teóricos são ilustrados na Tabela 5.2. Como mostrado, o **ATβC** apresenta três estados eletrônicos permitidos por A2F centrados em *342 nm, 319 nm e 258 nm*. Os resultados teóricos mostram que os estados acessados por A2F são proibidos por A1F e, portanto, as regras de seleção são, de fato, preservadas assim como verificado pelos dados experimentais.

Tabela 5.2 – Resultados teóricos dos cálculos de transições eletrônicas permitidas por A1F e A2F para os derivados da vitamina A, usando o formalismo da função resposta e a configuração CAM-B3LYP/6-31+G(d). A magnitude da seção de choque de A2F foi estimada a partir das larguras de linhas obtidas do espectro linear e não-linear.

	A1F		A2F		
Estados	**Energia (cm^{-1})**	**Força do oscilador**	**Energia (cm^{-1})**	**Probabilidade transição (u.a.)**	**Seção de choque A2F (GM)**
ATAR					
S_1 (1^1Bu^+)	28248 (354 nm)	1,6898	28229 (354,2)	15300	19,5
S_2 (3^1Ag-)	37879 (264 nm)	0,1789	37908 (263,8 nm)	23800	55
S_3 (4^1Ag-)	41322 (242 nm)	0,0988	41376 (241,7 nm)	151000	407
ATR					
S_1 (1^1Bu^+)	27181 (368 nm)	1,2244	27181 (368 nm)	20000	24
S_2 (3^1Ag-)	37020 (270 nm)	0,2033	37020 (270 nm)	32800	64,5
S_3 (4^1Ag-)	40086 (250 nm)	0,0855	40086 (250 nm)	155000	391
TβA8C					
S_1 (1^1Bu^+)	21212 (472 nm)	3,560	21212 (472 nm)	9,74E4	126
S_2 (2^1Ag-)	30407 (329 nm)	0,081	30407 (329 nm)	9,51E5	1978
S_3 (3^1Ag-)	31553 (317 nm)	0,091	31553 (317 nm)	1,68E6	3672
S_4 (4^1Ag-)	36620 (273 nm)	0,070	36620 (273 nm)	4,04E5	1556
ATβC					
S_1 (1^1Bu^+)	20919 (478 nm)	4,126	20919 (478 nm)	79	0,08
S_2 (2^1Ag^-)	29239 (342 nm)	0,000	29239 (342 nm)	1,58E6	3354
S_3 (3^1Ag^-)	31381 (319 nm)	0,000	31381 (319 nm)	2,96E6	5178
S_4 (4^1Ag^-)	38758 (258 nm)	0,000	38758 (258 nm)	3,22E6	14016

As energias de excitação correspondentes aos estados de mais baixa energia para as demais moléculas foram de *368 nm*, *270 nm* e *250 nm* para o **ATR**; *354 nm*, *264 nm* e *242 nm* para o **ATAR**; e *472 nm, 329 nm, 317 nm* e *273 nm* para o **TβA8C**. Neste caso, os estados fortemente permitidos por A2F (S_2, S_3 e S_4) são fracamente permitidos por A1F, enquanto que o estado S_1, fortemente permitido por A1F, é fracamente permitido por A2F.

Assim como nos resultados experimentais, os cálculos teóricos apontaram também que as regras de seleção por paridade para os compostos não centrossimétricos (**ATR**, **ATAR**, **TβA8C**) são relaxadas, uma vez que todos os estados permitidos por A1F são permitidos por A2F, em concordância com os dados experimentais.

Recentemente, trabalhos teóricos envolvendo estrutura eletrônica de polienos conjugados revelaram que a predição correta da ordem dos estados menos energéticos destes compostos ainda é muito difícil de ser obtida, especialmente devido a importância de considerar excitações duplas. Apenas métodos de alta acurácia, tais como CASPT2 ou MR-CI obtiveram sucesso em descrever a ordem correta dos estados eletrônicos presentes nesses compostos e seus derivados (96). O uso de tais métodos para investigar os processos de absorção de um e dois fótons ainda são extremamente pesados do ponto de vista computacional sendo, portanto, inviáveis especialmente devido ao tamanho (número de átomos) dos compostos investigados neste trabalho.

Vários autores, usando diferentes técnicas espectroscópicas tanto lineares quanto não-lineares, têm mostrado que o estado 2^1Ag^-*-like* é o estado excitado de mais baixa energia presente nos carotenóides e seus metabólitos (118-120). Estudos experimentais envolvendo processos de A2F também confirmaram que este estado é de fato altamente permitido por dois fótons e proibido por um fóton (101, 121). Os resultados de TDDFT realizados nesta tese sugerem o estado 1^1Bu^+*-like* como o estado de mais baixa energia para todos os derivados da vitamina A, com as energias de transições em boa concordância com os espectros de absorção lineares. Por outro lado, a energia de transição calculada para o estado 2^1Ag^-*-like* (estado S_2 na Tabela 5.1) é superestimado em aproximadamente 1eV no **TβA8C** e **ATβC** e, portanto, não fornece uma ordem correta dos dois estados de mais baixa energia (2^1Ag^-*-like* e 1^1Bu^+*-like*). No entanto, as probabilidades de A2F bem como as forças de oscilador calculadas empregando o funcional CAM-B3LYP confirmam que o estado 2^1Ag^-*-like* de todos os compostos é permitido por A2F e praticamente proibido por A1F.

Hsu, Hirata e Head-Gordon (122) mostraram, recentemente, para o trans-1,3-butadieno, *trans-trans*-1,3,5-hexatrieno, *all-trans*-1,3,5,7-octatetraeno e *all-trans*-1,3,5,7,9-decapentaeno que o valor da energia de excitação correspondente a transição para o estado

2^1Ag^--*like* pode ser satisfatoriamente determinada aplicando o método TDDFT, com o auxílio de alguns funcionais comumente empregados como, por exemplo, o B3LYP. No entanto, a energia de transição para o estado 1^1Bu^+-*like* é subestimada cerca de 0,5-0,7 eV. Portanto, a TDDFT em combinação com tais funcionais também fornecem um ordenamento incorreto dos dois estados de mais baixa energia, proveniente da cadeia poliênica, presente nestes compostos. Os autores também notaram que a diferença dos seus cálculos com os resultados experimentais é ligeiramente maior para os polienos de cadeia longa, e concluíram que a subestimação das energias de transições do estado 1^1Bu^+-*like* indica uma deficiência nos funcionais de correlação-troca empregados. Contudo, no presente trabalho foram observados resultados um pouco distintos empregando o método da função resposta e o funcional de correção de longo alcance CAM-B3LYP. A energia de transição do estado 1^1Bu^+-*like* em nossos cálculos é ligeiramente superestimada para todos os compostos (< 0,1 eV). Esta pequena diferença pode ser atribuída a efeitos de solvente, os quais ligeiramente deslocam esta transição para a região do infravermelho. Por outro lado, como já mencionado, a energia de transição para o estado 2^1Ag^--*like* é superestimada em aproximadamente 1 eV. Portanto, podemos concluir que o ordenamento incorreto determinado pelos métodos baseados em DFT para os estados de mais baixa energia em polienos lineares e compostos carotenóides refletem, basicamente, a importância fundamental da escolha do funcional.

Na Tabela 5.2 são mostrados os resultados dos cálculos das seções de choque de A2F obtidas a partir das larguras de linhas dos espectros de A2F experimentais. As diferenças observadas entre os valores das seções de choque de A2F obtidas experimentalmente e teoricamente devem-se, provavelmente, a imprecisões na determinação das larguras de linha e nas energias de transições. Ainda assim, os cálculos teóricos fornecem informações preciosas, que auxiliam na interpretação do espectro de A2F para todos os derivados de vitamina A estudados nessa tese.

Para obter uma relação entre o espectro de A2F e a sua conexão com as propriedades moleculares, foi utilizado o modelo de soma de estados descrito no Capítulo 2 para modelar o espectro não-linear. Baseados nos espectros de absorção linear, A2F e nos cálculos de química quântica, propusemos um diagrama de cinco níveis de energia (o estado fundamental mais quatro estados excitados). Como discutido no Capítulo 2, diferentes aproximações são utilizadas para modelar os espectros não-lineares, dependendo da simetria e da estrutura eletrônica de cada molécula. A linha sólida azul presente na Figura 5.1 representa o ajuste obtido usando o modelo de soma de estados com ν_{02}, ν_{03} e ν_{04} obtidos do espectro de absorção linear e dos cálculos teóricos. O momento de dipolo (μ_{02}) foi estimado a partir da amplitude

do pico de absorção linear em conjunto com a Eq. 2.4. Os valores Γ_{02} = 2765 cm^{-1}, Γ_{03} = 2780 cm^{-1} e Γ_{04} = 2750 cm^{-1} para o **ATAR** e Γ_{02} = 2765 cm^{-1}, Γ_{03} = 3320 cm^{-1} e Γ_{04} = 2880 cm^{-1} para o **ATR** foram obtidos do espectro de absorção linear através do método de decomposição gaussiana. Para o **TβA8C** e **ATβC**, apenas a largura de linha para o estado localizado em 470 nm foi obtido do espectro de absorção linear, sendo que as demais larguras foram obtidas através do ajuste teórico utilizando o modelo SOS e mostradas em destaque na Fig. 5.1 (curva tracejada em azul). Do ajuste teórico foi possível estimar ν_{01}, Γ_{01} e μ_{01} do estado de mais baixa energia presente nesses compostos, bem como μ_{23} e μ_{24} e a variação do momento de dipolo permanente $\Delta\mu_{01}$ e $\Delta\mu_{02}$. A Tabela 5.3 resume todos os parâmetros usados e/ou obtidos no modelo de soma de estados.

Tabela 5.3 – Parâmetros espectroscópicos usados e/ou obtidos no modelo de soma de estados simplificado para os derivados da vitamina A. **Γ** representa a metade da largura de linha à meia altura para o caso de uma forma de linha lorentziana.

Parâmetros	ATAR	ATR	TβA8C	ATβC
ν_{01} (cm^{-1})	26670 (375 ± 5 nm)	25320 (395 ± 5 nm)	20200 (495 ± 5 nm)	20200 (495 ± 5 nm)
ν_{02} (cm^{-1})	27625 (362 ± 2 nm)	26180 (382 ± 2 nm)	21280 (470 ± 2 nm)	21280 (470 ± 2 nm)
ν_{03} (cm^{-1})	34720 (288 ± 2 nm)	33350 (300 ± 2 nm)	30770 (325 ± 5 nm)	30300 (330 ± 5 nm)
ν_{04} (cm^{-1})	40000 (250 ± 5 nm)	40000 (250 ± 5 nm)	35360 (285 ± 5 nm)	35360 (285 ± 5 nm)
Γ_{01} (cm^{-1})	2170± 200	2245± 200	2000 ± 200	2000 ± 200
Γ_{02} (cm^{-1})	2765 ± 200	2765 ± 200	2130 ± 200	2000± 200
Γ_{03} (cm^{-1})	2780± 500	3220 ± 500	2185 ± 500	2770 ± 500
Γ_{04} (cm^{-1})	2750 ± 200	2880 ± 200	1660 ± 200	1660 ± 200
μ_{01} (Debye)	1,5 ± 1	1,5 ± 1	1,5 ± 1	1,5 ± 1
μ_{02} (Debye)	7,5 ± 0,5	8,5 ± 0,5	14,0 ± 1	14,8 ± 1
μ_{23} (Debye)	3,0 ± 0,5	3,0 ± 0,5	16,5 ± 1	19,0 ± 1
μ_{24} (Debye)	6,0 ± 0,5	6 ,5 ± 0,5	15,5 ± 1	15,5 ± 1
$\Delta\mu_{01}$ (Debye)	8,5 ± 1	12,0 ± 2	25,0 ± 5	20,0 ± 5
$\Delta\mu_{02}$ (Debye)	5,0 ± 1	4,5 ± 1	8,0 ± 1	0,0

De acordo com o modelo proposto, a banda de A2F em 790 nm para o **ATR**, 745 nm para o **ATAR** e 990 nm para o **TβA8C** foram modeladas como uma sobreposição dos estados de mais baixa energia 2^1Ag^-*-like* e 1^1Bu^+*-like* com a principal contribuição vinda do estado 2^1Ag^-*-like* (70 %). Esta estimativa foi obtida considerando os momentos de dipolo e larguras de linha obtidas através do ajuste. As transições permitidas por A2F (S_2, S_3 e S_4) para as moléculas não centrossimétricas só são permitidas devido a relaxação das regras de seleção por paridade (39), presentes em algumas moléculas não centrossimétricas. Neste caso, a A2F dá lugar a um mecanismo no qual uma grande mudança no momento de dipolo do estado fundamental para o estado excitado, permitido por A2F, ocorre sob excitação. Quando a freqüência do laser se aproxima da transição permitida por um fóton de mais baixa energia, o

tensor de A2F aumenta sua contribuição, resultado em um engrandecimento da não linearidade.

Por fim, para tentar explicar a diferença entre a magnitude da seção de choque de A2F obtidas entre os compostos derivados da vitamina A, foram realizados cálculos dos orbitais de fronteira para verificar a contribuição entre os diferentes grupos doadores e aceitadores de elétrons, bem como a diferença entre os comprimentos de conjugação. Como ilustrado na Fig. 5.6, a densidade eletrônica está praticamente toda distribuída ao longo da cadeia poliênica, com uma contribuição secundária dos grupos terminais.

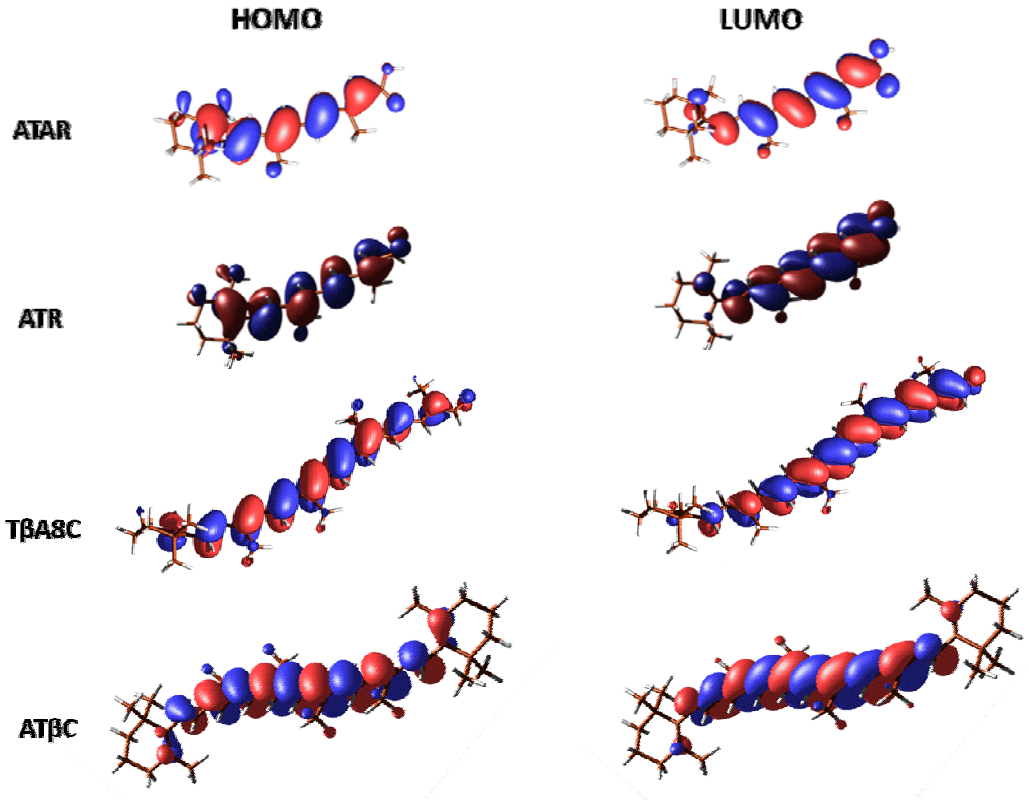

Figura 5.6 – Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO para os compostos derivados da vitamina A.

Essa contribuição secundária reflete o fraco caráter dos grupos doadores e aceitadores de elétrons presente nestes compostos, responsáveis por efeitos de transferência de carga intramolecular. Nesse sentido, é de se esperar que a magnitude da seção de choque seja mais pronunciada para os compostos **ATβC** e **TβA8C,** uma vez que eles apresentam um comprimento de conjugação muito maior. Mesmo entre esses dois materiais, o **ATβC**, apresenta a banda em torno de 650 nm com a magnitude da seção de choque de A2F 1,25 vezes maior do que o **TβA8C**. Essa diferença se deve praticamente ao fato de que o **ATβC** possui um comprimento de conjugação ligeiramente maior que o **TβA8C** (11 ligações simples

e duplas alternadas contra 10). A contribuição secundaria dos grupos doadores de elétrons é mais acentuada nos retinóides, uma vez que ambos possuem o mesmo comprimento de conjugação e diferentes grupos terminais, o que pode explicar a pequena diferença na magnitude da seção de choque entre os compostos. Além disso, os orbitais moleculares também são uma evidência adicional da quebra efetiva de simetria presente no **ATR**, **ATAR** e **TβA8C**, que explica as transições do tipo dipolares entre os orbitais HOMO → LUMO (123). Outro parâmetro molecular que poderia afetar a diferença significativa entre as seções de choque entre estes compostos é o fator BLA. No entanto, para todos os quatro compostos o fator BLA é praticamente o mesmo, e é igual a BLA = 0,09 Å. Esse resultado está em boa concordância com resultados teóricos obtidos por Meyers (73). A Figura 5.7 ilustra a seção de choque máxima levando em consideração efeitos de A2F para os quatros compostos derivados da vitamina A.

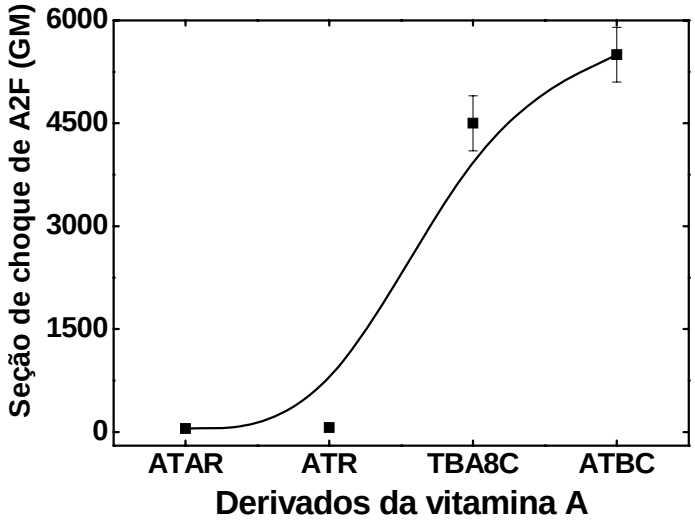

Figura 5.7 – Seção de choque de A2F para os quatro diferentes compostos derivados da vitamina A.

5.3 EFEITOS DE TEMPERATURA SOBRE A A1F E A2F

A magnitude da seção de choque de A2F dos compostos derivados da vitamina A, em especial, do **TβA8C** e **ATβC**, concomitantemente com o rápido processo de foto-isomerização, tornam esses materiais excelentes candidatos para aplicações envolvendo armazenamento óptico 3D. Baseado nessa motivação foi realizado, utilizando o sistema experimental descrito no Capítulo 4, o estudo da influência da temperatura sobre o processo de A1F e A2F para os quatro compostos derivados da vitamina A. Atualmente há poucos

trabalhos na literatura sobre a influência da temperatura sobre a absorção de multi-fótons (71), embora seja um efeito extremamente importante do ponto de vista de aplicação tecnológica. Embora o estudo tenha sido realizado para todos os compostos, os resultados apresentados aqui focam apenas o **ATβC** e **TβA8C**, onde os efeitos são mais pronunciados. A Fig. 5.8 mostra os resultados da influência da temperatura entre 15 e 75°C sobre o espectro de absorção linear para o **TβA8C** (5.8 (a) e 5.8 (c)) e **ATβC** (5.8 (b) e 5.8 (d)). Observa-se nas Figs. 5.8 (a) e (b), que há uma grande diminuição na magnitude da absorção linear e um deslocamento para o azul (cerca de 5 nm) com o aumento da temperatura. Esses resultados indicam que o comprimento de conjugação efetivo desses compostos está diminuindo.

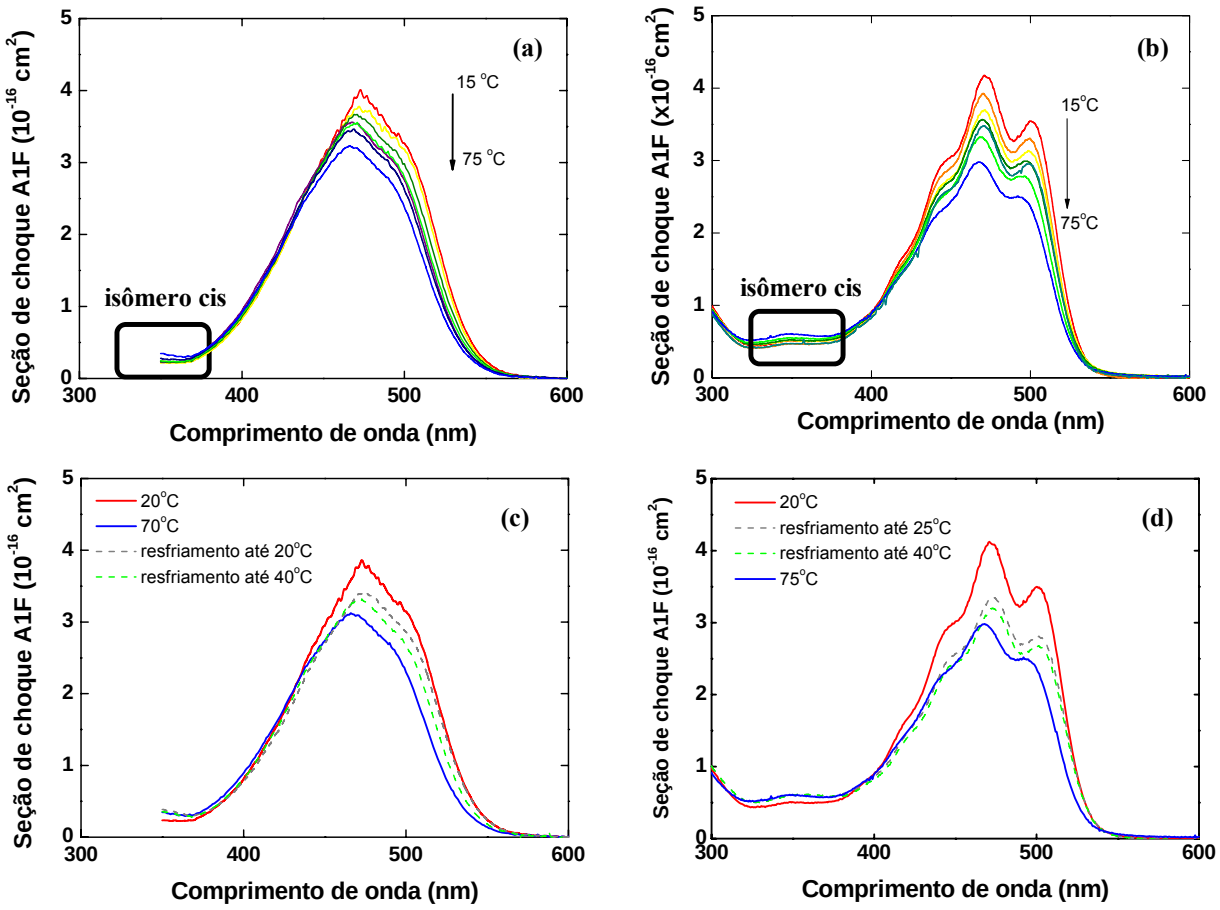

Figura 5.8 – Espectros de absorção linear em função da temperatura para (a) T**βA8C** e (b) **ATβC**. As Figuras (c) e (d) mostram a comparação entre os espectros de absorção após o resfriamento da amostra, respectivamente para, T**βA8C** e **ATβC**.

É fato conhecido da literatura que o aumento da temperatura nesses compostos, favorece o processo de interconversão térmica *trans*→*cis*, devido a sua pequena energia de ativação (em torno de 30 kcal/mol) (124). Essa energia de ativação pode ser facilmente obtida apenas esquentando suavemente a amostra. Para verificar se este é o único efeito que ocorre

durante o aquecimento da amostra é mostrado, na Fig. 5.8 (c) e (d), o espectro de absorção linear para a temperatura ambiente (20°C) e a maior temperatura (75°C), bem como curvas de absorção linear após o resfriamento (temperaturas de 40°C e 20°C). Observa-se para ambos os compostos que, após o resfriamento, a banda *cis* não é alterada em magnitude enquanto que a banda de menor energia apresenta certa recuperação, embora não retorne completamente para o seu valor original. Esses resultados indicam que a interconversão térmica não é reversível, ou seja, os isômeros *cis* produzidos não retornam a sua configuração de menor energia *trans*. Observa-se, ainda, que a magnitude da seção de choque de A1F aumenta concomitantemente com um pequeno deslocamento para a região do vermelho, à medida que a temperatura é diminuída (75°C→40°C e 40°C→20°C). Esse resultado, aliado ao fato de que banda *cis* sofre um aumento de 20 % enquanto a banda de menor energia diminui 30%, indica que além da interconversão térmica *(trans→cis)* há uma mudança na planaridade da cadeia poliênica que contribui para a diminuição do momento de dipolo de transição μ_{02}.

Para verificar o efeito da temperatura sobre o processo de A2F, o mesmo experimento foi realizado utilizando a técnica de VZ convencional e por contínuo de luz branca. A Fig. 5.9 mostra em **(a)** a variação com a temperatura da magnitude da seção de choque no espectro de A2F (590 à 720 nm) para o **TβA8C**, e em **(b)** as curvas de VZ convencional excitadas em 640 nm para o **ATβC**.

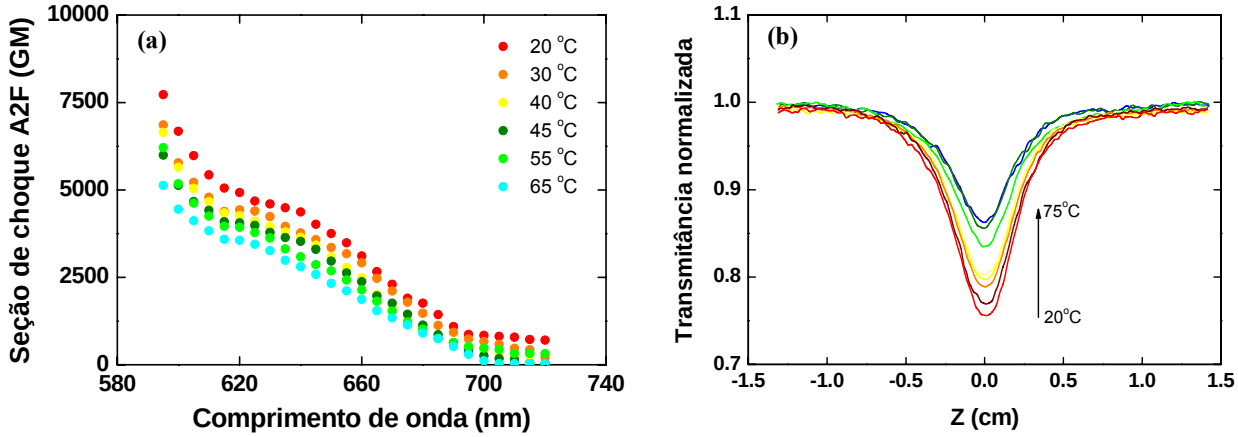

Figura 5.9 – (a) Espectro de A2F em função da temperatura para o TβA8C utilizando o contínuo de luz branca. (b) Curvas de VZ convencional para o ATβC em função da temperatura.

Medidas do efeito de temperatura usando o amplificador óptico paramétrico e o contínuo de luz branca também foram realizadas, respectivamente, para o **TβA8C** e **ATβC**. Embora a excitação por A2F ($S_0 \rightarrow S_3$) não tenha sido realizada para a mesma transição que àquela reportada para o espectro linear ($S_0 \rightarrow S_2$), o mesmo efeito ocorre, ou seja, há uma acentuada diminuição da seção de choque de A2F para ambos os compostos. Para quantificar

esses resultados, é mostrada na Fig. 5.10 a seção de choque máxima de (a) A1F e (a) A2F em função da temperatura.

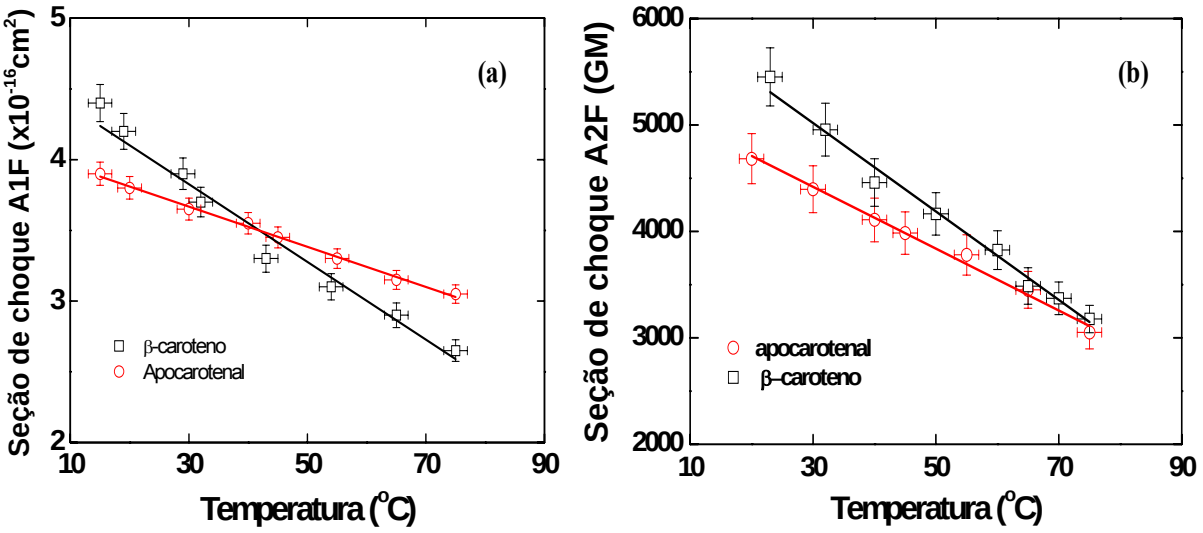

Figura 5.10 – (a) Variação da seção de choque de A1F e (b) A2F para o **TβA8C** (círculos em vermelho) e para o **ATβC** (quadrados em preto).

Tanto para A1F quanto para A2F a seção de choque diminui linearmente com a temperatura, sendo a taxa de decaimento mais pronunciada para o **ATβC** ($\partial\sigma_{A1F}/\partial T = 2,27x10^{-18} cm^2 /^o C$ **e** $\partial\sigma_{A2F}/\partial T = 39GM /^o C$ contra $\partial\sigma_{A1F}/\partial T = 1,14x10^{-18} cm^2 /^o C$ **e** $\partial\sigma_{A2F}/\partial T = 29GM /^o C$ para o **TβA8C**). Esse resultado sugere que ou a interconversão térmica para o **ATβC** é mais acentuada ou, por conter uma cadeia poliênica maior, o comprimento de conjugação efetivo do **ATβC** é mais afetado. Essa última afirmativa parece fazer sentido, uma vez que foi observado que a taxa de variação da seção de choque normalizada de A1F e A2F é muito menor para o **ATR** que para esses dois compostos.

Utilizando o modelo de soma de estados, foi possível quantificar os resultados em termos do momento de dipolo de transição. A Fig. 5.11 mostra a variação do momento de dipolo de transição em função da temperatura. Os círculos em vermelho são os resultados obtidos para o **TβA8C**, enquanto os quadrados pretos representam os resultados para o **ATβC**. A taxa de variação do momento de dipolo de transição é maior para o μ_{23}, provavelmente devido ao fato de que nessa região de excitação, há um estado eletrônico permitido por A2F e a consequente formação da banda *cis*.

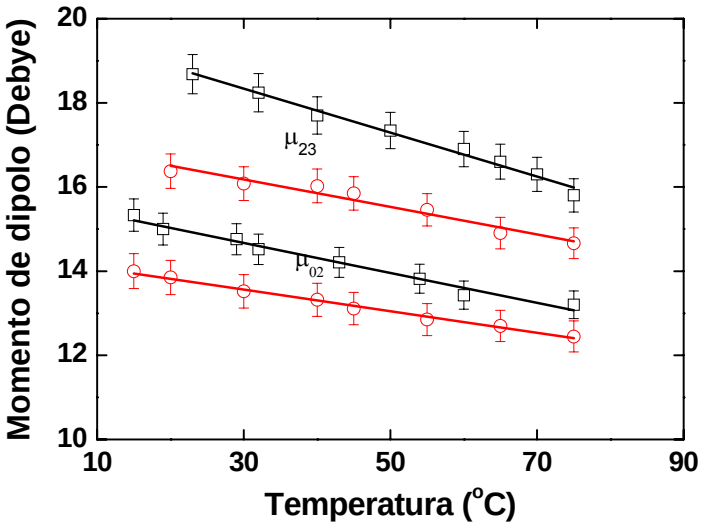

Figura 5.11 – Variação dos momentos de dipolo de transição μ_{02} e μ_{23} em função da temperatura para o **TβA8C** (círculos em vermelho) e para o **ATβC** (quadrados em preto).

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Neste capítulo foi apresentada a análise espectral (590-1100 nm) da seção de choque de A2F para quatro compostos derivados da vitamina A. Para tanto, foram utilizados técnicas espectroscópicas não-lineares como VZ convencional e usando contínuo de luz branca. Foram encontrados valores de seções de choque da ordem de 5000 GM para os compostos **TβA8C** e **ATβC,** que os caracteriza como fortes candidatos para aplicações envolvendo armazenamento óptico 3D, uma vez que os mesmos possuem dinâmicas de foto-isomerização ultra-rápidas, essencial para o desenvolvimento dessa tecnologia. Além disso, os espectro de A2F ainda revelaram a existência de um estado fortemente permitido por A2F (*dark state*), próximo ao estado $^{1}Bu^{+}$-*like* (fortemente permitido por A1F), para todos os compostos investigados. Utilizando cálculos de química quântica foi possível constatar a relaxação das regras de seleção por paridade nos compostos **ATAR**, **ATR** e **TβA8C**, bem como auxiliar nas interpretações dos espectros não-lineares. Parâmetros espectroscópicos, que estão intimamente associados aos processos fotoquímicos desses compostos, foram obtidos através do modelo de soma de estados simplificado.

Medidas de efeito de temperatura sobre a seção de choque de A1F e A2F foram reportadas, indicando que o aumento na temperatura provoca tanto a interconversão térmica

trans→*cis*, quanto torções na cadeia poliênica que diminuem os momentos de dipolo de transição e conseqüentes absorções multifotônicas.

6 COMPLEXOS DE PLATINA ACETILADA

6.1 INTRODUÇÃO

Compostos organometálicos são moléculas orgânicas (geralmente hidrocarbonetos) que apresentam um ou mais átomos metálicos geralmente localizados na sua parte central, de forma a desempenhar um importante papel na transferência de carga intramolecular. Na última década, esses materiais ganharam notoriedade devido a grande variedade de compostos sintetizados, que vão desde simples moléculas à dendrímeros conjugados de alta geração. Como estes materiais são, em geral, transparentes na região do visível-IR (80), eles apresentam uma ampla janela espectral para aplicações em fotônica. Por exemplo, recentemente foram observadas altas seções de choque de A2F (em torno de 4000 GM fora da região de engrandecimento ressonante) em dendrímeros alcalinos (1,3,5-((3,5-[trans-((dppe)2(NO2C6H4-4-C=C)RuC=C)]2C6H3-1-C=CC6H4-4-C=C)3C6H3) que possuem átomos metálicos (125). Ainda, compostos organometálicos usualmente apresentam eficientes processo de cruzamento intersistemas (singleto – tripleto), o qual pode ser assistido por uma transição de dois fótons (80, 126). Dentro da classe de organometálicos, os complexos de platina acetilada se destacam como bons candidatos a aplicações tecnológicas (127), envolvendo tanto processos relacionados ao estado tripleto (80), quanto processos de absorções não-lineares (56, 126). Além da possível existência de bandas de transferência de carga metal-ligante e ligante-metal, a presença de alta conjugação associada a existência de um centro metálico resulta em materiais com absorção de multi-fótons relativamente elevadas (80, 128). Neste sentido, neste capítulo apresentamos uma análise do espectro de absorção de dois e três fótons de quatro complexos de platina acetilada, nomeadamente **PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5**. Esses compostos diferem-se entre si tanto por parte do sistema π-conjugado, quanto pelos grupos doadores e aceitadores de elétrons introduzidos em suas extremidades. As medidas de absorção de dois e três fótons foram realizadas através da técnica de Varredura Z

com pulsos de femtossegundos, utilizando o amplificador paramétrico (entre 460 e 800 nm para A2F; 850 e 1200 para A3F) conforme descrito no Capítulo 4. Os espectros foram modelados a partir do modelo SOS simplificado apresentado no Capítulo 2. Para auxiliar na interpretação, foram realizados cálculos de química quântica semi-empíricos utilizando o método PM6 (54), implementado no programa MOPAC 2009 (55). Através destes cálculos determinamos a geometria de equilíbrio da estrutura molecular e, posteriormente, a distribuição eletrônica dos orbitais de fronteira, que permite visualizar a transferência de carga com a participação individual de cada grupo molecular nas transições HOMO→LUMO. Esta etapa do trabalho foi realizada em conjunto com o pós-doutorando do IFUSP, Dr. Daniel Luiz da Silva.

6.2 ABSORÇÃO DE MULTI-FÓTONS

A Fig. 6.1 mostra os espectros de seção de choque de A1F (linha sólida preta) e os espectros de fluorescência sob excitação de um laser cw (sintonizado em 325 nm) de hélio-cádmio (quadrados vazios) dos quatro complexos de platina acetilada, respectivamente **PE2**, **PE3**, **PE4**, **PE5**. Os espectros de absorção destes compostos estão relacionados com transições $\pi\pi^*$ com o caráter de transferência de carga metal-ligante. Estudos teóricos prévios (56, 82) determinaram que o orbital molecular mais alto ocupado (do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO) desses compostos consiste de um orbital π proveniente dos grupos acetileno e aromáticos com uma contribuição do orbital $5d_{xy}$ da platina, enquanto que o orbital molecular mais baixo desocupado (do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO) consiste apenas de um orbital π^* sem a contribuição da platina. Como já descrito anteriormente, os espectros de absorção linear de todos esses compostos estão inteiramente localizados na região do ultravioleta próximo (< 430 nm), sendo completamente transparentes na região do visível.

A banda de menor energia desses compostos, centrada em 360 nm para **PE2**, 380 nm para **PE3**, 390 para **PE4** e 400 nm para o **PE5,** apresenta estrutura devido a acoplamentos de modos vibrônicos, incluindo modos de estiramento C≡C e C=C (80). O espectro de fluorescência excitado em 325 nm também apresenta estas progressões com eficiência

quântica em torno de 0,01 para todos os compostos. A Tabela 6.1 ilustra os principais parâmetros moleculares obtidos para os complexos de platina acetilada.

É bem conhecido para essa família de moléculas que seu pequeno tempo de cruzamento intersistemas (~330ps) e um longo tempo de fosforescência (~40μs) permitem acúmulo de população no estado tripleto, o qual deve influenciar na determinação da seção de choque de absorção de multi-fótons. Para evitar tal efeito, foi usado durante as medidas de ONL um sistema laser com pulsos de femtossegundos com baixa taxa de repetição (1 KHz), como descrito no Capítulo 4.

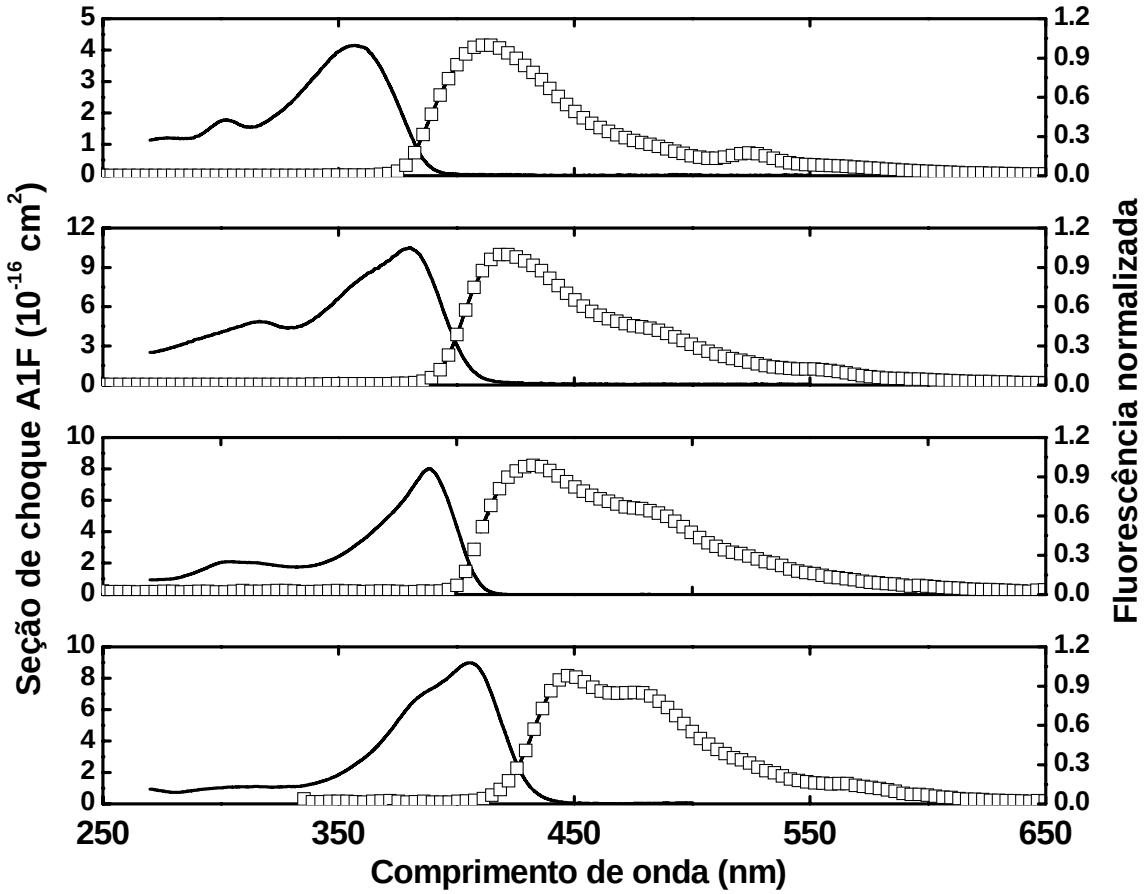

Figura 6.1 – Espectro de absorção linear (linha sólida) e fotoluminescência (quadrados vazios) para os quatro complexos de platina acetilada investigados nessa tese (**PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5**).

A pequena duração temporal do pulso permite obter uma absorção de multi-fótons pura, enquanto que a baixa taxa de repetição ajuda a evitar efeitos acumulativos entre pulsos consecutivos proveniente de uma possível absorção tripleto-tripleto.

Na Fig. 6.2 apresentamos os espectros de absorção de dois (de 460 à 800 nm ilustrado em azul) e três fótons (de 850 à 1200 nm ilustrado em vermelho) obtidos para os quatro complexos de platina. Os espectros de A2F apresentam uma banda com alta seção de choque,

centrada em aproximadamente 580 nm, 610 nm, 590 nm e 640 nm para os compostos **PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5,** respectivamente. Essas bandas estão associadas a uma transição eletrônica na região do UV permitida por um fóton (em torno de 300 nm), que é acompanhada por uma transição por dois fótons na região do visível. Segundo Nguyen et. al. (82) estes compostos exibem ao menos duas conformações preferenciais, com ao menos uma delas sendo não centrossimétrica. Nesta conformação, geralmente as regras de seleção por paridade são relaxadas e as transições seriam permitidas por A1F e A2F simultaneamente, como mostrado pela correspondência entre os picos das bandas permitidas por A2F (~ 580 nm) e A1F (~ 290 nm) para o composto **PE2**, por exemplo.

Tabela 6.1 – Parâmetros espectroscópicos obtidos através das medidas ópticas lineares e não-lineares para os complexos de platina acetilada.

Moléculas	*Estados*	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{emi} (nm)	*Stokes shift* (cm^{-1})	$*\varphi_f$	$*\tau_{10}$ (ps)	*Band gap* (eV)	σ_{A1F} (10^{-16} cm^2)	σ_{A2F} (GM)	σ_{A3F} (10^{-78} cm^4s^2)
	S_1	360						4,15	40	0,07
PE2	S_2	295	412	3500	0,010	4,75	3,00	1,75	310	0,34
	S_3	230						-	650	1,3
	S_1	380						10,4	120	0,45
PE3	S_2	310	420	2500	0,005	1,95	2,95	4,8	620	1,7
	S_3	235						-	1900	2,7
	S_1	390						8,0	140	1,2
PE4	S_2	310	430	2385	0,010	4,8	2,88	2,0	700	2,0
	S_3	235						-	3050	2,85
	S_1	400						8,9	400	1,1
PE5	S_2	320	445	2530	0,017	6,7	2,78	1,08	420	1,7
	S_3	235						-	3500	2,35

λ_{max}^{abs} é o comprimento de onda referente ao pico da banda de absorção, λ_{max}^{em} é o comprimento de onda do pico da banda de emissão, φ_f é a eficiência quântica de fluorescência, τ_{10} é o tempo de vida da fluorescência. O símbolo * indica que estes parâmetros foram obtidos da literatura (125).

Embora bem menos intensa, o espectro de A2F também apresenta uma banda permitida por A2F correspondente a transição eletrônica de mais baixa energia para todos os cromóforos (720 nm para **PE2**, 770 nm para **PE3**, 760 para **PE4** e 780 para **PE5**). As duas bandas permitidas por A2F para o composto **PE5** apresentam magnitudes das seções de choque bem próximas, assim como reportado por Rogers *et. at.* (126). Neste trabalho, os autores mediram duas bandas permitidas por A2F centradas em 600 nm e 850 nm usando uma

técnica baseada em medidas de fluorescência. Os valores da seção de choque de A2F reportados por eles são bem similares aqueles apresentados neste trabalho. Eles também estudaram o composto **PE4** usando a mesma técnica e observaram uma banda em 600 nm e uma diminuição pronunciada da seção de choque com uma pequena banda de A2F entre 700 e 850 nm. Estes resultados são muito similares àqueles reportados aqui através da técnica de Varredura-Z com pulsos de femtossegundos. Esses resultados mostram a correspondência entre as técnicas de fluorescência e de VZ.

Como estes compostos apresentam uma transição singleto-tripleto considerável que poderia alterar a magnitude e o comportamento espectral, na análise da A2F, foi estimada a fração da população excitada por A2F que é transferida para o estado tripleto através do cruzamento intersistemas utilizando o modelo de equações de taxa (63). Considerando a duração do pulso de 120 fs, a população transferida para o estado tripleto após a interação com o pulso laser seria menor que 1 % da população excitada via A2F. Portanto, a influência da população do estado tripleto na absorção não-linear total é, dentro do nosso erro experimental, completamente negligenciável.

O valor do pico da banda do espectro de seção de choque de A2F foi de (310 ± 35) GM em 580 nm e (40 ± 10) GM em 720 nm para **PE2**, (650 ± 60) GM em 610 nm e (120 ± 20) GM em 760 nm para **PE3**, (700 ± 70) GM em 600 nm e (140 ± 20) GM em 750 nm para o **PE4, (**420 ± 40) GM e (400 ± 40) GM em 640 nm e 760 nm, respectivamente, para o **PE5**.

Compostos com estruturas moleculares similares aos complexos de platina acetilada também possuem valores de seção de choque de A2F da ordem de algumas centenas de GM (129, 130). Recentemente, Nguyen et. al. (82) investigaram teoricamente os espectros de absorção de um e dois fótons de cromóforos de platina acetilada usando a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (DFT). Neste trabalho, eles estudaram a influência de diferentes conformações da geometria do estado fundamental dos cromóforos sobre o espectro linear e não-linear. Para a conformação não centrossimétrica, a magnitude da seção de choque bem como a posição dos estados permitidos por A2F obtidas por eles foram: 422 GM em 608 nm (~ 4.08 eV) para o **PE2**; 722 GM em 590 nm (~ 4.2 eV) para o **PE4**; e 606 GM e 494 GM em 630 nm (~ 3.95 eV) e 730 nm (~ 3.4 eV) para o **PE5**, respectivamente. Estes resultados teóricos estão em boa concordância com os resultados experimentais mostrados na Fig. 6.2.

A pequena diferença observada na magnitude e posição do espectro de A2F pode ser explicada pela interação com o solvente e pelas diferentes conformações moleculares apresentadas por esses compostos. É importante salientar que nossos resultados apresentam magnitudes menores que àquelas obtidas teoricamente por Nguyen et al. (82). Isto indica que

a distribuição conformacional das moléculas mostra-se menos planares em solução, o que resulta em uma diminuição do comprimento de conjugação efetivo dos compostos.

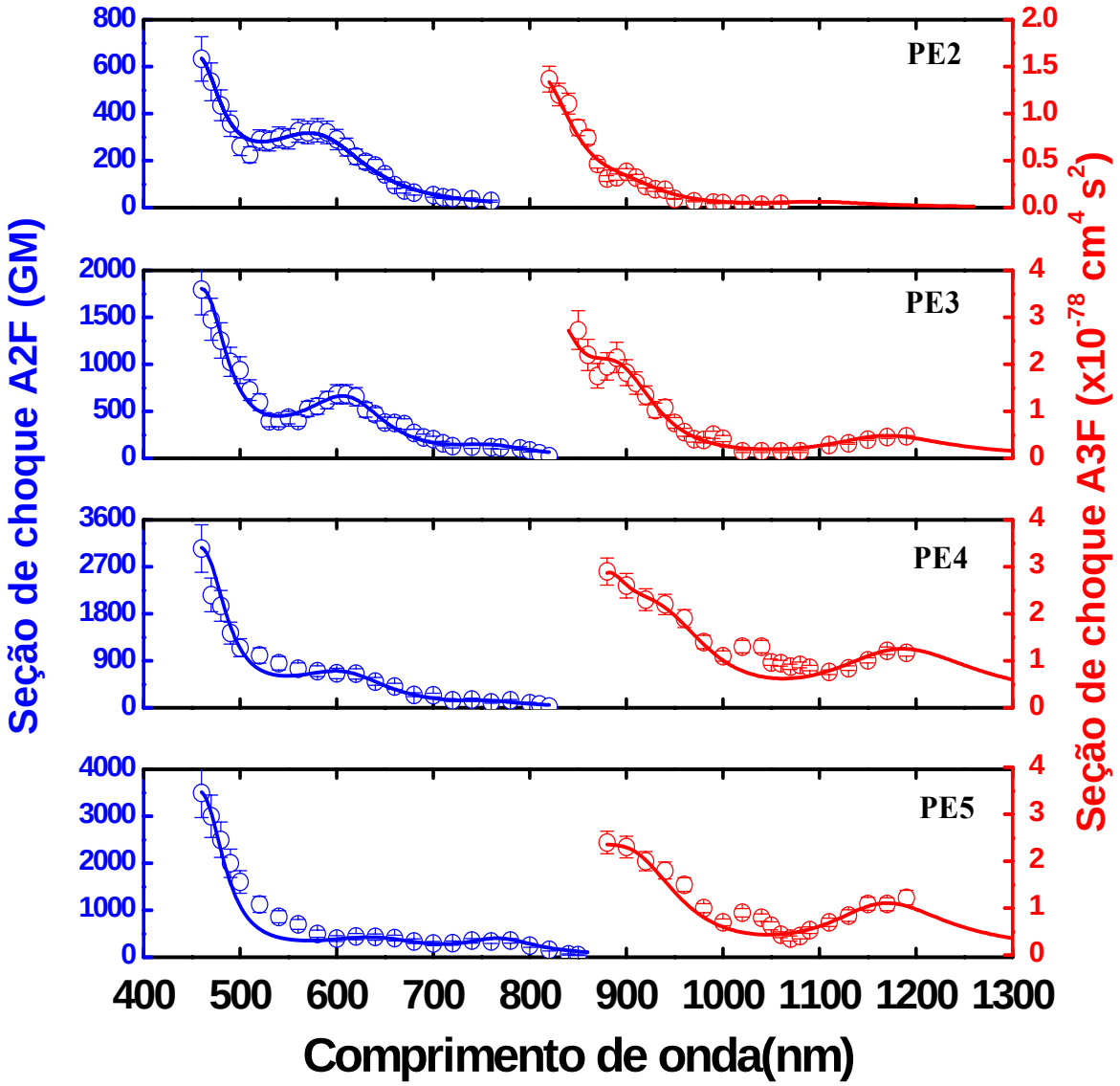

Figura 6.2 – Espectro de A2F (círculos azuis) e de A3F para os complexos de platina acetilada **PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5**. As linhas sólidas representam o ajuste teórico utilizando o modelo de soma de estados simplificado.

Como verificado na Fig. 6.2, os compostos **PE3** e **PE4** apresentam as maiores magnitudes de seção de choque de A2F. Tal resultado está provavelmente relacionado com o alto comprimento de conjugação da geometria de equilíbrio do estado fundamental do composto **PE3** e com a presença de um forte grupo doador de elétrons (difenil-aminofluoreno) presente nos compostos **PE4**. Outra importante propriedade observada na Fig. 6.2 é o efeito de engrandecimento ressonante observado em todos os compostos, atingindo

valores de aproximadamente 650 GM para **PE2** (estado de menor energia em 360 nm), 1900 GM para o **PE3** (estado de menor energia em 380 nm), 3050 GM para o **PE4** (estado de menor energia em 390 nm) e 3500 GM para o **PE5** (estado de menor energia em 400 nm)**.** Todos estes valores foram obtidos com o fóton de excitação sintonizado em 460 nm. Como era de se esperar, quanto menor a diferença entre a energia do fóton de excitação e a energia do estado eletrônico, maior o efeito de engrandecimento ressonante e, por conseguinte, maior a seção de choque de A2F. É interessante notar que o espectro de A2F desses compostos cobre a região espectral inteira do visível, indicando que estas amostras possuem boas características para aplicações tecnológicas envolvendo A2F.

Tabela 6.2 – Parâmetros espectroscópicos usados e/ou obtidos no modelo de soma de estados simplificado para os complexos de platina acetilada. **Γ** representa a metade da largura de linha à meia altura para o caso de uma forma de linha lorentziana.

Parâmetros	PE2	PE3	PE4	PE5
ν_{01} (cm^{-1})	27780 (360 ± 5 nm)	25850 (385 ± 5 nm)	25640 (390 ± 5 nm)	25300 (395 ± 5 nm)
ν_{02} (cm^{-1})	33900 (295 ± 5 nm)	32850 (305 ± 5 nm)	32335 (310 ± 5 nm)	31250 (320 ± 5 nm)
ν_{03} (cm^{-1})	43360 (230 ± 5 nm)	42700 (235 ± 5 nm)	42700 (235 ± 5 nm)	42700 (235 ± 5 nm)
Γ_{01} (cm^{-1})	2150 ± 200	2000 ± 200	1800 ± 200	1800 ± 200
Γ_{02} (cm^{-1})	2000 ± 200	1800 ± 200	2500 ± 200	2500 ± 200
Γ_{03} (cm^{-1})	2250 ± 500	2250 ± 500	2250 ± 500	2250 ± 500
μ_{01} (Debye)	11,0 ± 1	17,0 ± 2	18,0 ± 2	19,0 ± 2
μ_{12} (Debye)	11,5 ± 2	12,0 ± 2	14,0 ± 2	15,0 ± 2
μ_{13} (Debye)	5,0 ± 1	3,5 ± 1	2,0 ± 1	2,0 ± 1
μ_{02} (Debye)	6,0 ± 1	8,0 ± 1	7,0 ± 1	7,0 ± 1
$\Delta\mu_{01}$ (Debye)	3,0 ± 1	4,0 ± 1	5,0 ± 1	5,5 ± 1

Utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente, foi investigado o espectro de A3F dos quatro complexos de platina acetilada. Os círculos em vermelho na Fig. 6.2 ilustram os espectros de A3F para os quatro complexos de platina acetilada na região espectral correspondente a 850-1200 nm. Os espectros apresentam o efeito de engrandecimento ressonante quando dois fótons (soma em energia dos fótons individuais) de excitação aproximam do estado de mais baixa energia permitido por A2F das moléculas. Um comportamento similar também já foi observado para poliacetilenos (131) e para o polímero MEH-PPV (132). Além disso, o espectro de A3F para todos os compostos apresentam bandas em torno de 900 nm e 1180 nm, os quais correspondem aos dois estados de mais baixa energia mostrado no espectro de absorção linear (em torno de 300 nm e 390 nm). Como as

regras de seleção por paridade para os processos de A1F e A3F são as mesmas, era de se esperar esse tipo de comportamento espectral.

Para confirmar a natureza do processo de A3F dos resultados observados, foi medida a dependência da variação da transmitância normalizada como uma função da intensidade de excitação usando a técnica de VZ convencional (Fig. 6.3). Sabe-se que o coeficiente angular proveniente do ajuste linear, na escala log-log, da variação da transmitância normalizada, ΔT, em função da intensidade de excitação indica o mecanismo do processo de absorção de multi-fótons. Portanto, uma inclinação de 1,0 indica um processo de A2F, enquanto que uma inclinação de 2,0 indica um processo de A3F. Inclinações para os quais os valores são intermediários indicam uma mistura de processos. Como mostrado na Fig. 6.3, a inclinação foi de aproximadamente 2,0 para todos os quatro compostos, indicando um processo de A3F puro em 900 nm. Em geral, a dependência da fluorescência com a intensidade de excitação pode também ser usada para verificar a ordem do processo multi-fótons. Contudo, para os compostos estudados nesta seção, o sinal de fluorescência na faixa espectral investigada (840 à 1200 nm) é muito baixo para este propósito.

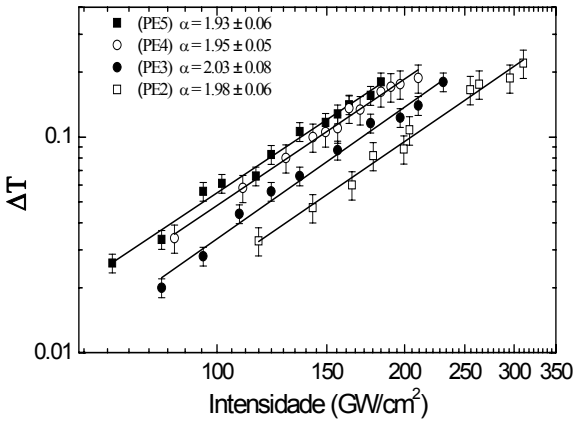

Figura 6.3 – Variação da transmitância normalizada como uma função da intensidade de excitação em 900 nm para os quatro complexos de platina acetilados investigados. A legenda na figura mostra a inclinação obtida para cada composto.

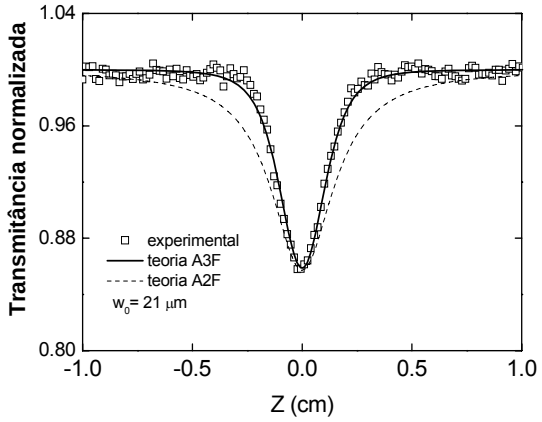

Figura 6.4 – Curva de VZ em 900 nm para o composto **PE4** (quadrados vazios). A linha sólida e a tracejada mostra o ajuste utilizando a teoria para A3F e A2F, respectivamente para o mesmo w_0.

Outra evidência da natureza do processo de A3F é dada na Fig. 6.4. Nesta figura é apresentada a curva de VZ em 900 nm (quadrados vazios) para o composto **PE4**. A linha sólida em preto representa o ajuste teórico utilizando a teoria para o processo de A3F, enquanto a linha tracejada representa o ajuste teórico utilizando o modelo para A2F. Como pode ser observado, a teoria que melhor se ajusta aos dados experimentais é a do processo de

A3F. É importante mencionar que o valor para w_0 usado (21 μm) foi obtido calibrando nosso aparato experimental de VZ através de medidas de refração não-linear usando a sílica fundida como material padrão. O mesmo comportamento foi observado para os demais complexos de platina estudados.

Para ilustrar a qualidade das curvas de VZ experimentais obtidas, bem como dos ajustes teóricos utilizando como base o processo de A3F, a Fig. 6.5 ilustra alguns dos resultados obtidos em 900 nm. Cada curva corresponde a uma intensidade de excitação distinta correspondente a dependência da variação da transmitância normalizada em função da intensidade de excitação apresentada na Fig. 6.2.

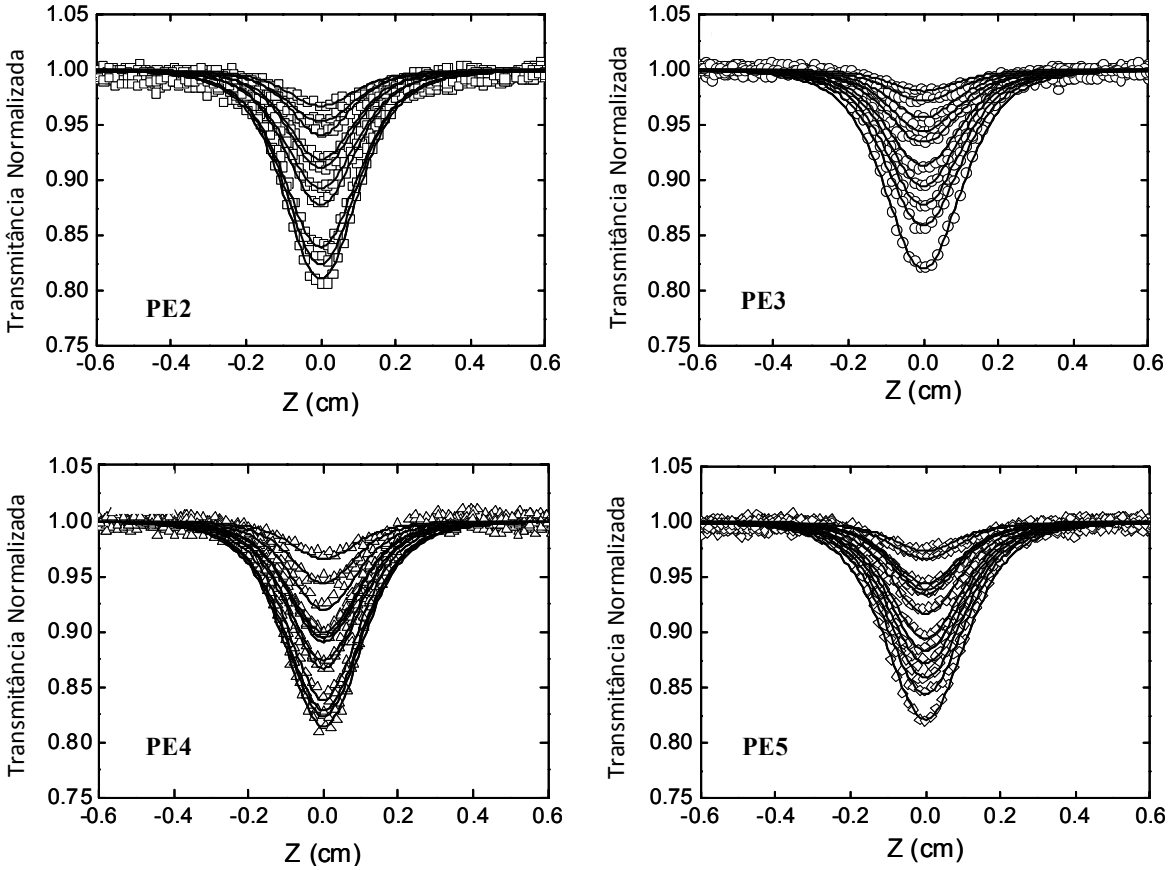

Figura 6.5 – Curvas de VZ experimental na configuração de fenda aberta para os compostos **PE2** (quadrados), **PE3** (círculos), **PE4** (triângulos) e **PE5** (diamantes). Cada curva nesta figura corresponde a uma intensidade de excitação distinta, a qual fornece a dependência de ΔT com a intensidade mostrada na Fig. 6.3.

Os valores da magnitude da seção de choque de A3F para todos os compostos são da ordem de 10^{-78} cm^6 s^2 $fóton^{-2}$, os quais são comparáveis aos maiores valores já reportados na literatura na região do infravermelho próximo para compostos orgânicos. Os altos valores observados tanto para a A2F quanto para a A3F estão provavelmente relacionadas a elevada extensão do comprimento de conjugação da geometria de equilíbrio do estado fundamental,

bem como à presença de fortes grupos doadores e aceitadores de elétrons. A Fig. 6.6 apresenta a evolução do (a) valor da seção de choque de A2F em 600 nm e (b) o valor da seção de choque de A3F em 900, para os quatro compostos com suas respectivas curvas de Varredura-Z.

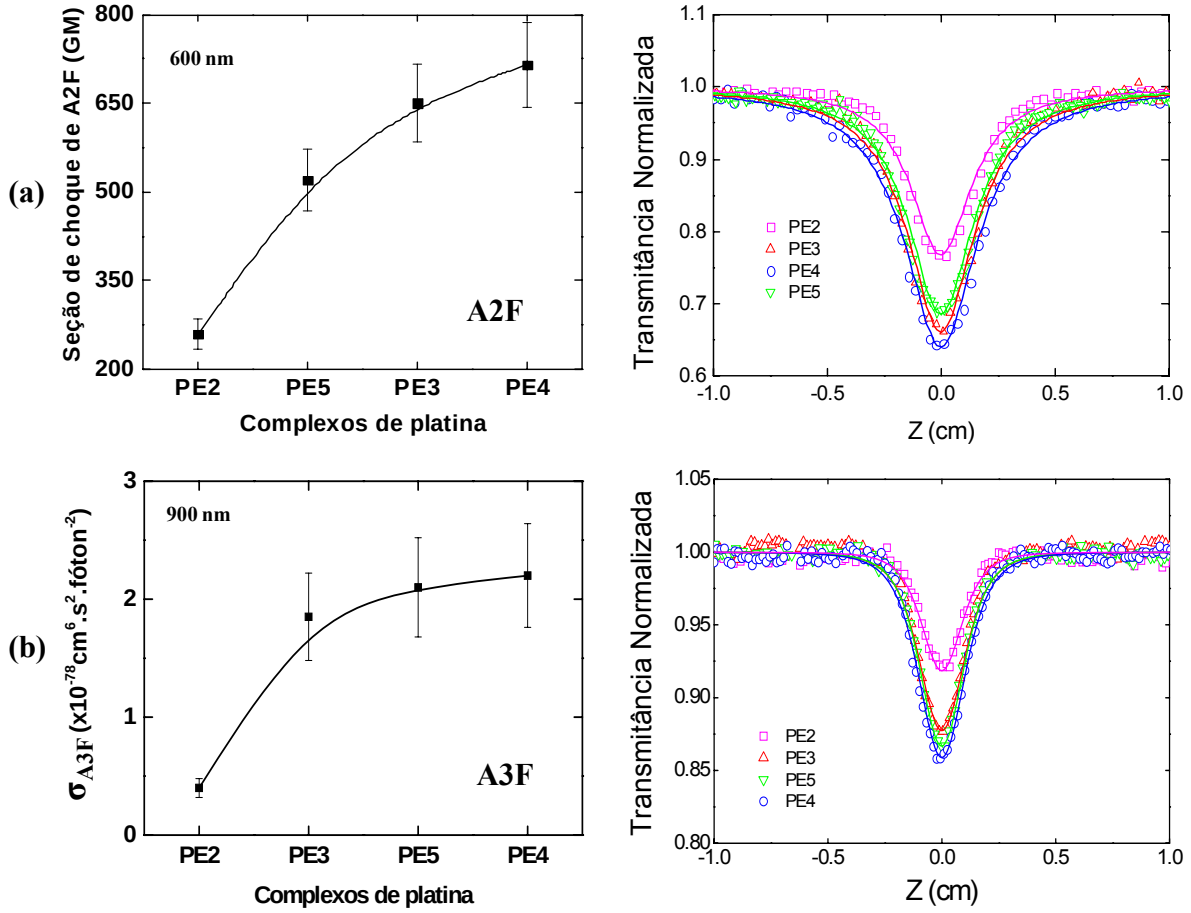

Figura 6.6 – Seção de choque de A2F (a) e A3F (b) para os complexos de platina acetilada **PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5** com as respectivas curvas de VZ.

Para auxiliar na interpretação da magnitude das seções de choque de absorção de multi-fótons obtidas neste trabalho, foram realizados cálculos de química quântica semi-empíricos. Para tanto, foi utilizado o método PM6, implementado no programa computacional MOPAC 2009, para otimizar a geometria de equilíbrio do estado fundamental. A partir dessa geometria os orbitais de fronteira HOMO e LUMO foram calculados usando este mesmo método. A opção pelo método PM6 se deve ao fato de que esse tipo de cálculo semi-empírico possui todos os átomos conhecidos atualmente parametrizados, ou seja, possuem funções de onda que descrevem com relativa precisão a sua densidade eletrônica. A Fig. 6.7 ilustra as geometrias otimizadas dos quatro complexos de platina acetilada em duas perspectivas. Na primeira delas, são mostradas as geometrias na qual se observa que os complexos **PE2** e **PE3**

apresentam os anéis aromáticos em uma configuração planar ao longo de suas estruturas. Para os compostos **PE4** e **PE5** os grupos laterais conectados ao grupo fluoreno estão invertidos um em relação ao outro, constituindo uma estrutura sem um centro de inversão efetivo.

Como observado através dos resultados de espectroscopia de absorção de multi-fótons, é de se esperar que todos os compostos aqui investigados constituam uma estrutura não centrossimétrica, pois todos os estados observados ao longo do espectro de absorção linear também são observados no espectro de A2F.

Na outra perspectiva (Fig. 6.7), observa-se que os compostos **PE2** e **PE3** apresentam uma estrutura π-conjugada altamente planar, enquanto que os compostos **PE4** e **PE5** apresentam os grupos laterais difenil e benzotiazol, respectivamente, fora do plano do sistema π-conjugado. Contudo, eles atuam como fortes grupos doadores e aceitadores de elétrons balanceando a perda de planaridade. Esse dois efeitos em conjunto, proporcionam polarizabilidades ONL pronunciadas, corroborando os valores relativamente altos das seções de choque obtidas aqui.

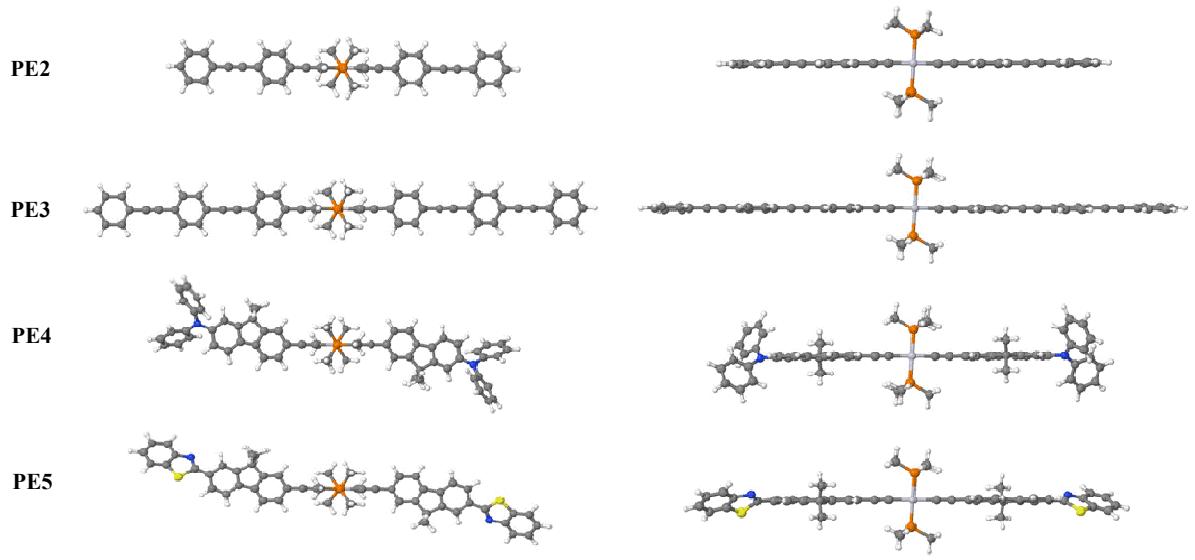

Figura 6.7 – Geometrias moleculares de equilíbrio e orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) dos complexos de platina acetilada.

Como mencionado anteriormente, compostos organometálicos apresentam um engrandecimento da não linearidade óptica devido a presença do átomo metálico central na molécula. Para verificar este efeito, foram realizados cálculos dos orbitais de fronteira utilizando a mesma metodologia descrita para o cálculo da geometria de equilíbrio do estado fundamental. Observa-se na Fig. 6.8 que o orbital de fronteira HOMO de todos os complexos apresenta a distribuição de densidade de elétrons principalmente em torno da parte central das moléculas, com uma contribuição efetiva do átomo de platina. Por outro lado, no orbital de fronteira LUMO a densidade eletrônica é distribuída ao longo de todo o comprimento das

moléculas, sem nenhuma contribuição do átomo de platina. É importante salientar que as predições teóricas apresentadas aqui, obtidas usando o método semi-empírico PM6, estão em boa concordância com as predições obtidas por métodos DFT encontrados na literatura, um nível mais sofisticado de cálculo de estrutura eletrônica (82).

Por fim, os orbitais moleculares também evidenciam uma transferência de carga intramolecular extremante significativa, corroborando o forte caráter aceitador do grupo difenil-aminofluoreno e doador de elétrons do grupo benzotiazol-fluoreno, presente nos compostos **PE4** e **PE5**, respectivamente. Essa transferência de carga acentuada contribui para uma razoável mudança no momento de dipolo, aumentando o efeito óptico não-linear.

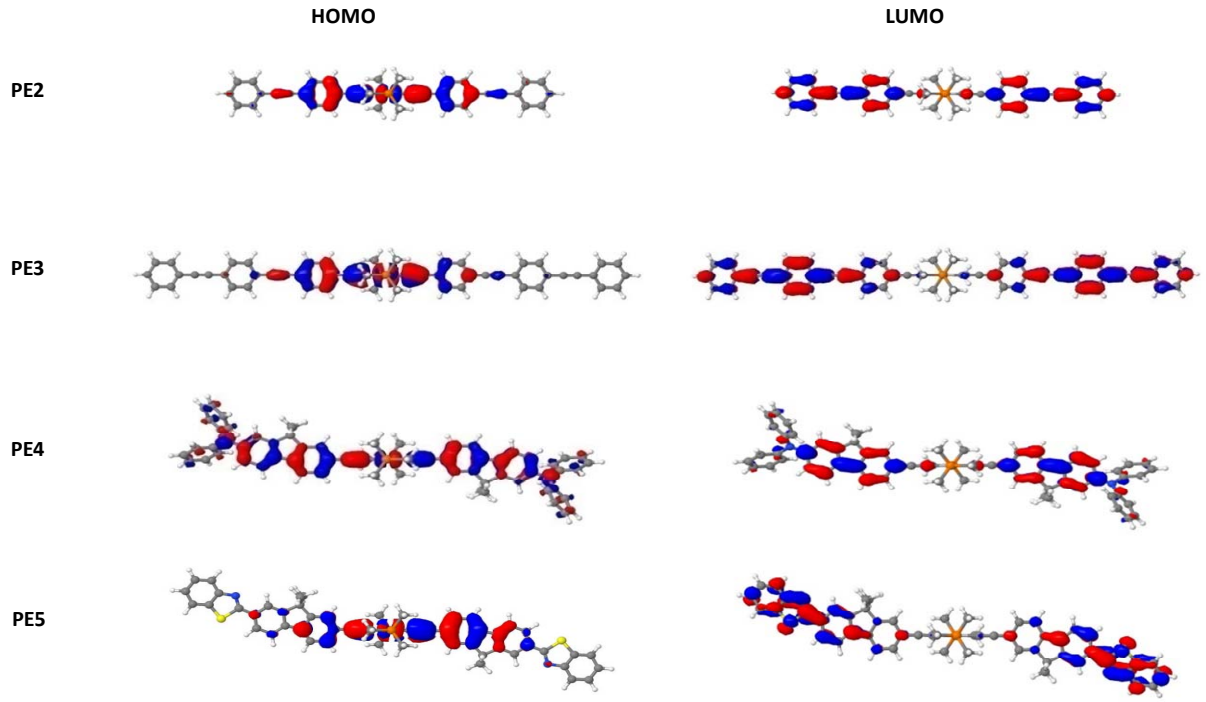

Figura 6.8 – Orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) dos complexos de platina acetilada.

Como observado na Fig. 6.2, o composto **PE2** apresenta as menores magnitudes das seções de choque de absorção de multi-fótons (A2F e A3F) devido ao menor comprimento de conjugação em relação ao **PE3,** e devido ao seu fraco caráter *push-pull*. Os demais compostos **PE3**, **PE4** e **PE5** apresentam valores das seções de choque de absorção de dois e três fótons bem mais acentuados e próximos um dos outros. Isso se deve ao fato de que embora o composto **PE3** exiba uma estrutura π-conjugada maior que os compostos **PE4** e **PE5**, devido a torção sofrida na estrutura desses compostos, a presença dos fortes grupos doadores e aceitadores de elétrons aumenta a seção de choque de AMF, balanceando a menor conjugação efetiva, como observado nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO (Fig. 6.8).

Além disso, os grupos doadores e aceitadores de elétrons presentes nos complexos **PE4** e **PE5** reduzem a energia do *band gap*, favorecendo o efeito do engrandecimento ressonante.

6.3 APLICAÇÕES EM LIMITADORES DE POTÊNCIA ÓPTICA

Efeitos de limitação de potência óptica (LPO) são amplamente utilizados na confecção de dispositivos para proteção dos olhos e filtros estáticos seletivos (127, 128). Contudo, a grande maioria dos materiais investigados para este fim como ftalocianinas (133, 134), porfirinas (135, 136) e fulerenos (137, 138) são fortemente coloridos e apresentam elevada absorção linear na região do visível, indicando sua pobre transparência óptica, característica primordial para o desenvolvimento de dispositivos dessa natureza. Ao contrário desses cromóforos amplamente investigados, os complexos de platina acetilada investigados aqui são transparentes na região do visível-IR. Esta característica associado ao alto comprimento de conjugação, bem como efeitos de transferência de cargas metal-ligante e ligante-metal, proporcionam características únicas a esses materiais para aplicações em LPO. Como estes materiais também apresentam fortes efeitos não-lineares ressonantes (127), eles também podem ser utilizados em dispositivos de LPO na região do ultravioleta através de efeitos como absorção saturada reversa (139).

O projeto ideal para a confecção de um dispositivo que se baseia no efeito de LPO deve possuir os seguintes atributos: deve ter alta transparência óptica, operar com baixo limiar de limitação, alto intervalo dinâmico e rápido tempo de resposta (127, 139). Imbuídos dessa ideia, foram realizados alguns testes de LPO baseados em efeitos de absorção de dois e três fótons para os quatro complexos de platina acetilada. Os experimentos foram realizados em solução. Para tanto, foi utilizado o mesmo aparato experimental da técnica de VZ com pulsos de femtossegundos descrito no Capítulo 4.

Uma cubeta de 2 mm foi colocada na posição focal de uma lente de $f = 12\ cm$, enquanto pulsos laser de fs proveniente de um amplificador óptico paramétrico, eram utilizados como fonte de excitação. A intensidade de entrada era controlada através de um polarizador acoplado a um motor de passos. Simultaneamente o feixe de saída era monitorado através de um fotodetector conectado a um amplificador *lock-in*. Uma parcela do feixe de entrada foi utilizada como sinal de referência para compensar flutuações do laser. Foram

utilizadas concentrações da mesma ordem que para as medidas de absorção de dois e três fótons.

A Fig. 6.9 mostra as curvas de LPO obtidas usando excitação em (a) 600 nm para o processo de A2F e (b) 900 nm para A3F. Essas regiões foram escolhidas uma vez que todos os compostos organometálicos apresentam um estado eletrônico em torno de 300 nm, que pode ser acessado por A2F em 600 nm e por A3F em 900 nm com elevada probabilidade.

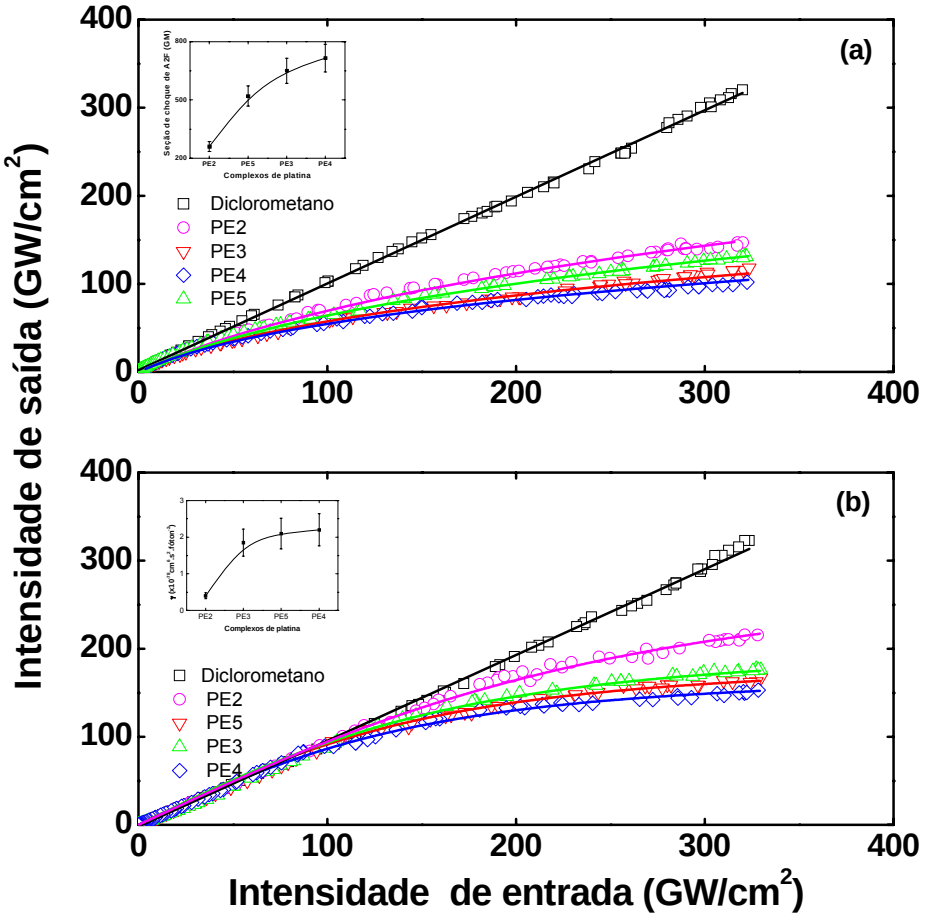

Figura 6.9 – Curvas de LPO baseado em processos de (a) A2F e (b) A3F. Os círculos (margenta), os triângulos voltados para cima (verde), os triângulos voltados para baixo (vermelho) e os diamantes (azul) ilustram as curvas experimentais de LPO para os compostos **PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5**, respectivamente. Os quadrados vazios representam o solvente para medidas de comparação.

Os quadrados vazios na Fig. 6.9 representam as curvas de calibração do experimento de LPO, determinadas com o solvente diclorometano (no qual todas as amostras foram solubilizadas). Observa-se que não há efeitos de LPO, uma vez que o solvente não possui efeitos não-lineares. Os círculos (margenta), os triângulos voltados para cima (verde), os triângulos voltados para baixo (vermelho) e os diamantes (azul) ilustram as curvas experimentais de LPO para os compostos **PE2**, **PE3**, **PE4** e **PE5**, respectivamente. As linhas sólidas representam o ajuste teórico obtido utilizando as equações descritas na seção da

técnica de VZ (Capítulo 4). O composto **PE2,** mesmo com uma concentração maior ($6{,}5x10^{18}$ moléculas/cm^3; os demais ficaram em torno de $5x10^{18}$ moléculas/cm^3), possui o pior desempenho uma vez que possui os menores valores para a seção de choque de AMF. Os demais compostos, **PE3**, **PE4** e **PE5** possuem desempenhos semelhantes sendo que o composto **PE4** apresenta os melhores resultados.

Na Fig. 6.10 é mostrada uma comparação do desempenho do composto **PE4** como limitador de potência óptica em ambos os tipos de processos (A2F e A3F). Observa-se que enquanto o processo de A2F possui um menor limiar de limitação (~60 GW/cm^2 contra ~100 GW/cm^2 para A3F), o processo de três fótons parece apresentar um maior intervalo dinâmico, ou seja, embora o processo de A3F necessite de uma intensidade maior para que a limitação ocorra, ela se desenvolve de maneira mais acentuada (abrupta).

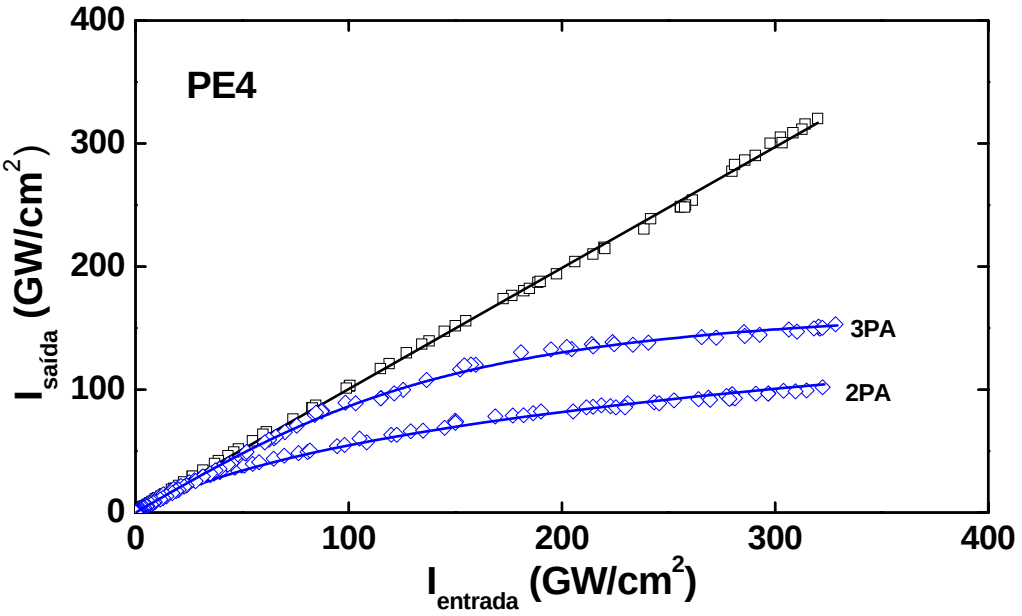

Figura 6.10 – Comparação do desempenho de LPO baseado no processo de A2F e A3F para o composto PE4.

6.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Neste capítulo foi reportada a primeira investigação espectralmente abrangente da absorção simultânea de três fótons em complexos de platina acetilada. Ao longo do espectro, foi observado o efeito de engrandecimento ressonante quando dois fótons aproximam do estado permitido por A2F, situado em torno de 300 nm. A magnitude da seção de choque

nessa região (900 nm) atingiu valores da ordem de 10^{-78} $cm^6.s^2.fóton^{-2}$ que, embora pequenos, são comparáveis aos maiores valores já reportados na literatura para compostos orgânicos (132, 140). Transições dipolares para o estado de menor energia (S_1) também foram observadas em boa concordância com o espectro de A1F. Adicionalmente, resultados dos espectros de A2F para os compostos **PE2**, **PE4** e **PE5** foram reportados e discutidos a partir de cálculos de química quântica, realizados por Nguyen et. al. (82), e resultados experimentais obtidos a partir da técnica de fluorescência excitada por A2F (126, 141).

Os espectros de AMF foram interpretados utilizando o modelo de soma de estados simplificado descrito no Capítulo 2. Empregando cálculos de química quântica semi-empíricos, foi observado que os altos valores de seções de choque reportadas aqui estão associados a alta planaridade da geometria do estado fundamental para os cromóforos **PE2** e **PE3** e o forte caráter *push-pull* presente nos compostos **PE4** e **PE5**.

Características como transparência óptica (< 400 nm), baixo limiar de limitação (< 100 GW/cm^2), alto intervalo dinâmico (150 à 340 GW/cm^2), rápido tempo de resposta (da ordem de ps) aliados a transferência de carga metal-ligante e ligante-metal, tornam esses materiais candidatos únicos para aplicações envolvendo LPO.

7 COMPOSTOS QUIRAIS

7.1 INTRODUÇÃO

A quiralidade molecular foi observada pela primeira vez por Louis Pasteur em 1848 (83) e desde então se tornou a espinha dorsal de um importante processo em pesquisa fundamental e aplicada devido às suas possíveis aplicações em áreas relevantes, tais como: indústrias de alimentos e de drogas, nanotecnologia, materiais orgânicos, óptica não-linear, dentre outros (142). Embora uma grande quantidade de esforços e avanços tem sido realizada nesta direção, um controle químico preciso de estruturas quirais bem como sua compreensão fotofísica e fotoquímica ainda se mantém inacessível. Devido a sua diferença inerente em orientação espacial, cada isômero da mesma molécula quiral interage diferentemente com a luz polarizada. Neste contexto, a óptica não-linear tem oferecido caminhos alternativos relacionados a quiralidade molecular, dado que o efeito depende da polarização da luz. Neste sentido, pode-se tirar vantagem do fato que, como declarado por Boyd et. al. (143), "os efeitos de polarização manifestam eles mesmos de uma maneira especialmente dominante em interações ópticas não-lineares". Portanto, uma ampla caracterização do comportamento, propriedades e estrutura eletrônica de compostos quirais pode ser realizada em combinação com procedimentos padrões, tais como dicroísmo circular linear e anisotropia óptica.

Dentre os efeitos ONL, a A2F tornou-se uma interessante opção para estudar moléculas quirais. Em particular, pode-se definir o dicroísmo circular por absorção de dois fótons (do inglês: *two-photon absorption circular dichroism* – 2PA-CD) como a diferença na seção de choque de absorção de dois fótons para a luz circularmente polarizada à esquerda e à direita. Esta propriedade foi primeiramente proposta teoricamente por Tinoco e Power nos anos 70 (42) e vem despertando interesse da comunidade, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico (84, 142, 144-147). O processo de A2F possui algumas vantagens: (a) ela se manifesta geralmente na região do visível longe da contribuição da

absorção linear do cromóforo e dos solventes e onde a sintonibilidade do laser é facilmente atingida; (b) este processo obedece a diferentes regras de seleção da mecânica quântica com respeito a A1F, permitindo estudar em particular transições de mesma paridade sendo, portanto, capaz de fornecer informações adicionais sobre o sistema de investigação. Contudo é difícil medir o sinal 2PA-CD, uma vez que as contribuições dos momentos de dipolo magnético e quadrupolo elétrico responsáveis pelo efeito são extremamente fracas (148, 149).

Recentemente, Wanapun et. al. (146) propuseram uma expressão para um diferente e muito forte efeito ONL, chamado de dicroísmo circular-linear por A2F (do inglês: *two-photon absorption circular-linear* – 2PA-CLD). Esta propriedade é definida como:

$$\sigma^{2PA-CLD}(\omega) = \frac{\sigma_{CP}^{2PA}(\omega) - \sigma_{LP}^{2PA}(\omega)}{\sigma_{CP}^{2PA}(\omega) + \sigma_{LP}^{2PA}(\omega)} = \frac{R_{CL}^{2PA}(\omega) - 1}{R_{CL}^{2PA}(\omega) + 1} \tag{7.1}$$

em que o subscrito CP e LP indicam luz circularmente e linearmente polarizada, respectivamente. O fator $R_{CL}^{2PA}(\omega) = \sigma_{CP}^{2PA}(\omega)/\sigma_{LP}^{2PA}(\omega)$ descreve a razão da A2F circular/linear. Devido ao 2PA-CLD ser governado pela transição permitida por momento de dipolo elétrico, este não é um efeito puramente quiral. Portanto, seções de choque de A2F para a luz circularmente polarizada a direita ou esquerda podem ser usadas indistintamente em sistemas não quirais, desde que eles são idênticos dentro da aproximação de dipolo elétrico. Contudo, em sistemas quirais a diferença entre as seções de choque de A2F para a luz circularmente polarizada a esquerda e direita podem ser experimentalmente medidas em diferentes enantiômeros. Portanto, o 2PA-CLD deve apresentar diferenças espectrais para cada polarização circular em ambos enantiômeros. A Fig. 7.1 mostra uma imagem representativa desse tipo de efeito ONL.

Com esta motivação, este capítulo destinará a caracterização óptica linear e não-linear de quatro compostos orgânicos π-conjugados. Dentre estes compostos, três apresentam algum tipo de quiralidade molecular. As propriedades ONL foram caracterizadas utilizando a técnica de VZ e fluorescência excitada por pulsos de femtossegundos. Os resultados experimentais foram suportados por predições teóricas baseadas no método do funcional da densidade. Adicionalmente, foram realizadas algumas medidas do efeito do estado de polarização do pulso ultracurto sobre a seção de choque de A2F. Utilizando o modelo de soma de estados foi proposto um método para determinar o ângulo entre os momentos de dipolo de transição utilizando espectroscopia por A2F.

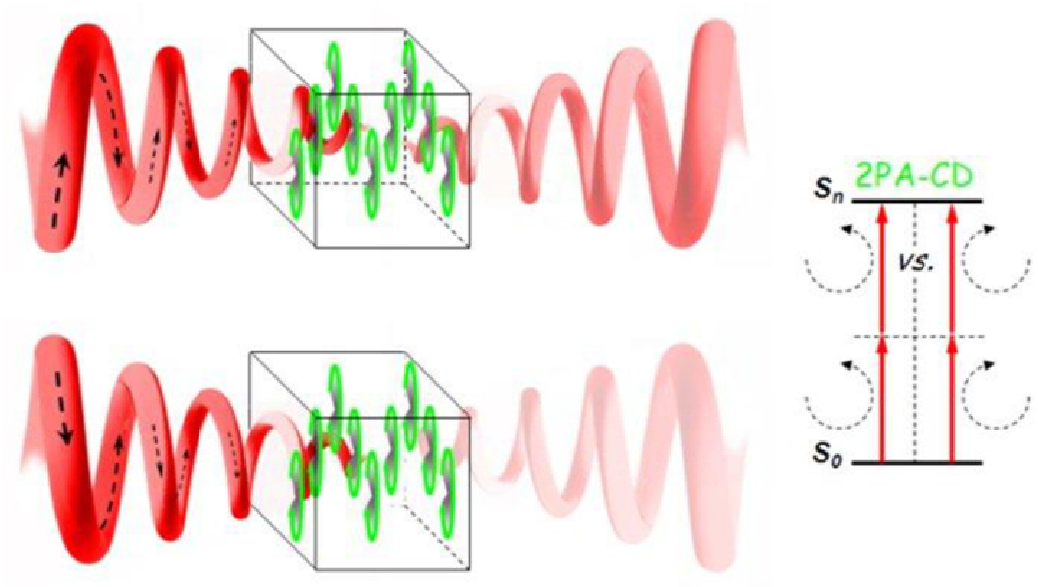

Figura 7.1 – Esquema ilustrativo do fenômeno de 2PA-CD. A A2F degenerada de uma molécula quiral, usando dois fótons com luz circularmente polarizada à esquerda ou polarizada circularmente à direita são comparados. Figura adaptada da ref. (150).

7.2 ESPECTROSCOPIA LINEAR E POR A2F: CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL E CÁLCULOS TEÓRICOS

O espectro de absorção linear (linha sólida em preto), o espectro de fluorescência (quadrados vazios) e o espectro experimental de A2F para os compostos **JCM874**, **FD43**, **FD48** e **YB3p25** são mostrados na Fig. 7.2. As linhas tracejadas mostram o resultado da decomposição gaussiana utilizada para modelar o espectro de absorção linear. Tal espectro foi decomposto em quatro bandas, que correspondem aos quatro estados eletrônicos presentes em todos os compostos orgânicos investigados neste Capítulo. A partir desse método foi possível estimar as posições dos estados eletrônicos e as larguras de linha das transições. Os espectros de fotoluminescência (quadrados vazios) de todos os compostos apresentam uma larga banda de emissão, sendo que nos três primeiros a eficiência quântica é bastante acentuada (> 0,45). Utilizando a técnica de fluorescência resolvida no tempo descrita no Capítulo 4, foi possível estimar o tempo de vida de fluorescência. A Fig. 7.3 mostra as curvas de fluorescência resolvida no tempo para os três primeiros compostos.

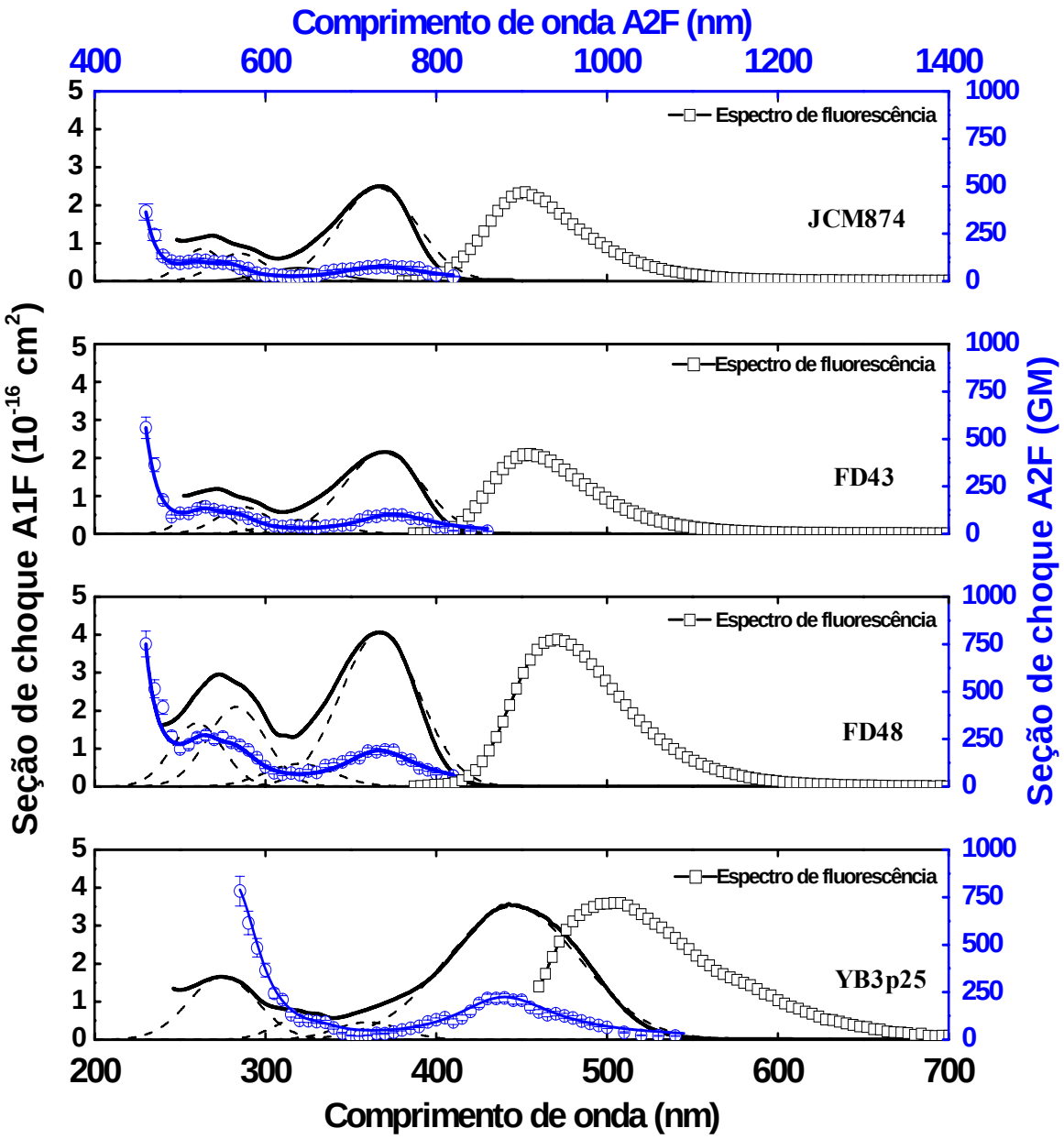

Figura 7.2 – Espectro de absorção linear (curva sólida em preto), fotoluminescência (quadrados vazios) e seção de choque de A2F (círculos azuis) para o **JCM874**, **FD43**, **FD48** e **YB3p25**. As linhas tracejadas representam a decomposição gaussiana do espectro de absorção linear e a linha sólida azul é o ajuste teórico do espectro de A2F usando o modelo SOS.

Os círculos em preto na Fig. 7.3 (a) mostram o pulso laser de picossegundos usado como fonte de excitação. Utilizando o método de deconvolução (151) foi possível estimar o tempo de vida dos compostos **JCM874**, **FD43** e **FD48**. Os tempos de vida obtidos foram da ordem de 2,4 ns para o **JCM874** e **FD43** e um pouco mais rápido para o **FD48**, em torno de 2,1 ns. Esses resultados estão em comum acordo com outros resultados experimentais de compostos orgânicos com estruturas semelhantes aos aqui investigados (152, 153). Como o composto **YB3p25** possui uma eficiência quântica de fluorescência bem baixa, não foi

possível obter seu tempo de vida de fluorescência com o aparato experimental disponível em nosso laboratório. A Tabela 7.1 ilustra alguns dos parâmetros moleculares obtidos através de técnicas espectroscópicas lineares.

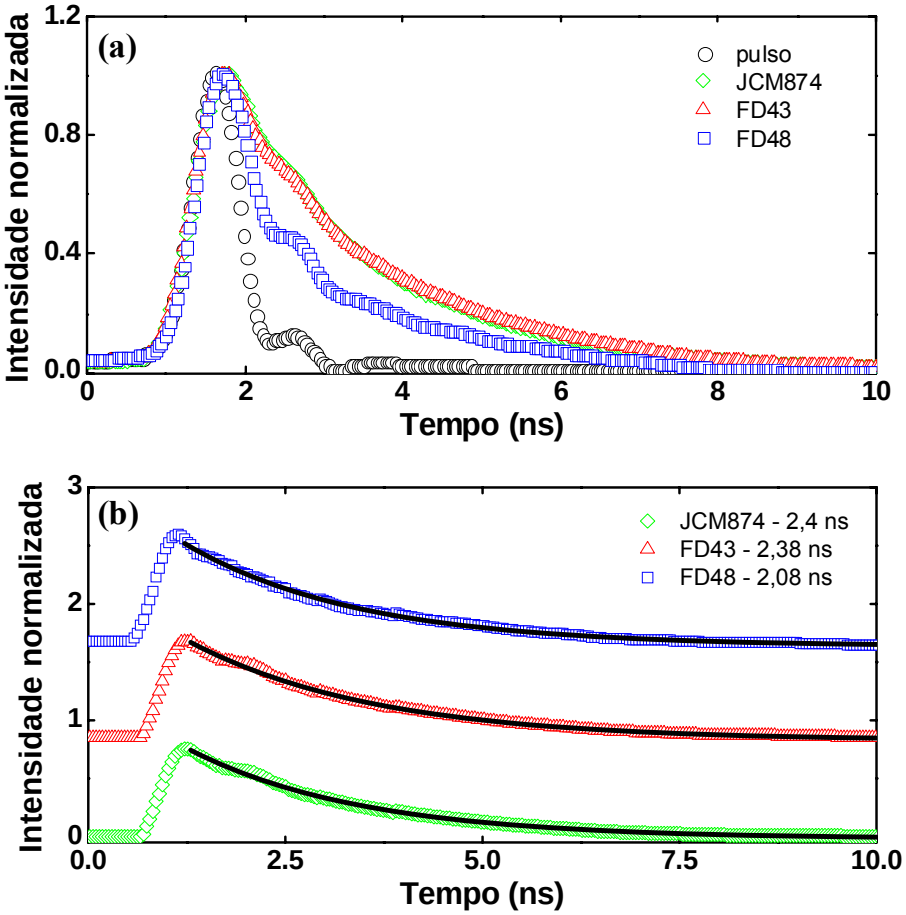

Figura 7.3 – (a) Fluorescência resolvida no tempo para os compostos **JCM874** (diamantes em verde), **FD43** (triângulos em vermelho) e o **FD48** (quadrados em azul). Os círculos em preto representam o pulso laser usado como fonte de excitação. (b) Tempo de vida da fluorescência obtido usando o método de deconvolução.

Os círculos azuis da Fig. 7.2 representam os espectros de seção de choque de A2F obtidos através da técnica de Varredura-Z com pulsos de femtossegundos. Observa-se que quase todos os estados permitidos por A1F, mostrados em detalhes utilizando o método de decomposição gaussiana, também são permitidos por A2F. No entanto, não é verificada nenhuma estrutura de banda em qualquer composto para o estado S_2, mesmo que nesta região espectral ainda haja uma seção de choque considerável. Essa seção de choque parece estar associada a uma seção de choque residual proveniente dos outros estados fortemente permitidos por A2F. Posteriormente será mostrado, utilizando cálculos de estrutura eletrônica, que na verdade essa transição trata-se de uma excitação vertical do tipo $n \rightarrow \pi^*$. É conhecido

da literatura que transições dessa natureza praticamente não são permitidas por A2F ou são no máximo fracamente permitidas (101).

Tabela 7.1 – Parâmetros espectroscópicos obtidos através das medidas ópticas lineares e não-lineares para os compostos quirais.

Moléculas	*Estados*	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{emi} (nm)	*Stokes shift* (cm^{-1})	φ_f	τ_{10} (ns)	*Band gap* (eV)	σ_{A1F} (10^{-16} cm^2)	σ_{A2F} (GM)
JCM874	S_1	368	452	5050	0,48	2,40	2,82	2,44	76
	S_2	320						0,35	-
	S_3	280						0,73	98
	S_4	260						0,85	105
FD43	S_1	370	454	5000	0,60	2,38	2,80	2,15	100
	S_2	320						0,36	-
	S_3	285						0,71	115
	S_4	265						0,86	140
FD48	S_1	367	471	6000	0,49	2,08	2,76	4,05	185
	S_2	320						0,6	-
	S_3	285						2,1	220
	S_4	265						1,67	270
YB3p25	S_1	445	521	2700	< 0,01	-	2,38	3,5	220
	S_2	360						0,55	-
	S_3	320						0,57	95
	S_4	275						1,66	750

λ_{max}^{abs} é o comprimento de onda referente ao pico da banda de absorção, λ_{max}^{em} é o comprimento de onda do pico da banda de emissão, φ_f é a eficiência quântica de fluorescência, τ_{10} é o tempo de vida da fluorescência.

Assim como nos compostos investigados anteriormente, os espectros de A2F para os compostos quirais também apresentam o efeito de engrandecimento ressonante, bem como duas bandas permitidas por A2F centradas em aproximadamente *740 nm* e *540 nm* para o **JCM874, FD43 e FD48** e em *880 nm* e *670 nm* para o **YB4p25**. No caso do espectro de absorção linear, a banda do espectro de A2F centrada em 540 nm (correspondente a banda em 270 nm do espectro de absorção linear) parece estar associada a duas transições eletrônicas permitidas por A2F. Para validar a existência dos estados eletrônicos inferidos através dos espectros de absorção linear e do espectro de A2F, foram realizados cálculos de química quântica usando o formalismo do funcional da densidade. A Fig. 7.4 mostra as geometrias de

equilíbrio do estado fundamental, obtida usando o funcional B3LYP e o conjunto de bases 6-31+G(d).

Os compostos **JCM874** e **FD43** apresentam estruturas bem similares, com os anéis aromáticos em uma configuração planar. Já os compostos **FD48** e **JCM876** também apresentam os anéis aromáticos dispostos em uma configuração planar, mas com as duas "pontes" π-conjugadas em uma configuração quase que helicoidal. Após a otimização da geometria de equilíbrio, foram realizados os cálculos de transições eletrônicas. A Tabela 7.2 ilustra os resultados obtidos usando o formalismo da função resposta linear e quadrática, respectivamente, para as transições permitidas por A1F e A2F.

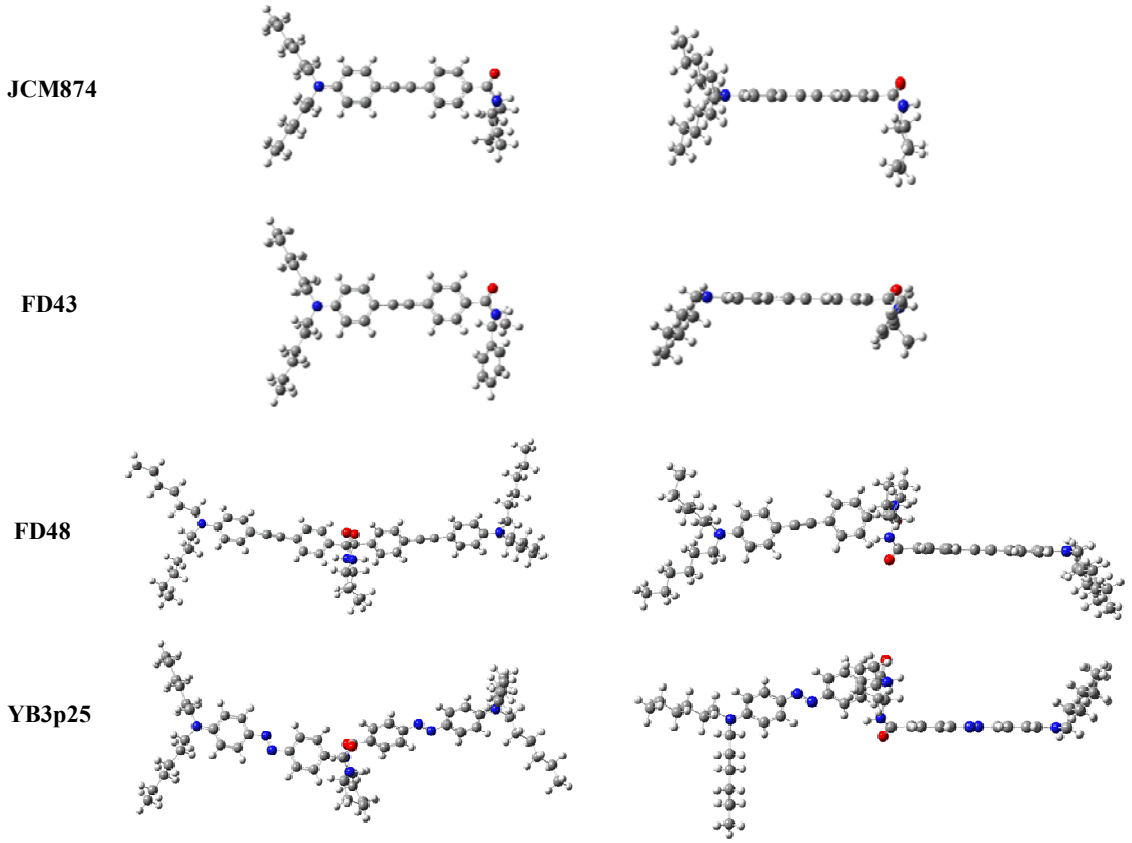

Figura 7.4 – (a) Geometria de equilíbrio do estado fundamental para os quatro compostos quirais: **JCM874**, **FD43**, **FD48** e **JCM876**.

Assim como na análise do espectro de absorção linear, os cálculos teóricos mostram quatro transições permitidas por A1F centradas em torno de 370 nm, 300 nm, 285 nm e 270 nm para os compostos **JCM874**, **FD43** e **FD48** e em 410, 460, 320 e 300 para o **YB3p25**. A força de oscilador para estas transições também seguem a mesma tendência da seção de choque de A1F mostrada na Tabela 7.1. Outra importante característica apresentada pelos resultados teóricos é que a transição S_2 é fracamente permitida por A1F e praticamente proibida por A2F, uma vez que a probabilidade de A2F obtida utilizando a função resposta

quadrática é muito pequena. Por outro lado, assim como no espectro de A2F experimental, as demais transições S_1, S_3 e S_4 são fortemente permitidas por A2F.

Tabela 7.2 – Resultados teóricos dos cálculos de transições eletrônicas permitidas por A1F e A2F para os compostos quirais, usando o formalismo da função resposta e a configuração B3LYP/6-31+G(d). A magnitude da seção de choque de A2F foi estimada a partir das larguras de linhas obtidas do espectro linear e não-linear.

	A1F		A2F		
Estados	**Energia (eV)**	**Força de oscilador**	**Energia (cm^{-1})**	**Probabilidade transição (u.a.)**	**Seção de choque A2F (GM)**
JCM874					
S_1 (nπ*)	3,32 (374 nm)	1,238	3,32 (374 nm)	0,623E+05	86,9
S_2 (nπ*)	4,13 (300 nm)	0,028	4,13 (300 nm)	0,388E+02	0,1
S_3 (ππ*)	4,32 (287 nm)	0,039	4,32 (287 nm)	0,170E+05	56,13
S_4 (ππ*)	4,51 (275 nm)	0,345	4,51 (275 nm)	0,926E+05	333,24
FD43					
S_1 (ππ*)	3,30 (376 nm)	1,231	3,30 (376 nm)	0,625E+05	100,65
S_2 (nπ*)	4,15 (299 nm)	0,027	4,15 (299 nm)	0,483E+02	0,12
S_3 (ππ*)	4,33 (286 nm)	0,130	4,33 (286 nm)	0,606E+05	201,10
S_4 (ππ*)	4,57 (271 nm)	0,244	4,57 (271 nm)	0,484E+05	178,84
FD48					
S_1 (ππ*)	3,37 (367 nm)	1,466	3,37 (367 nm)	0,950E+05	159,4
S_2 (nπ*)	4,15 (298 nm)	0,029	4,15 (298 nm)	0,512E+02	0,13
S_3 (ππ*)	4,34 (286 nm)	0,122	4,34 (286 nm)	0,2E+05	70,78
S_4 (ππ*)	4,48 (277 nm)	0,093	4,48 (277 nm)	0,684E+05	242,82
YB3p25					
S_1 (ππ*)	3,02 (410 nm)	1,638	3,02 eV (410 nm)	0,938E+05	146,02
S_2 (nπ*)	3,43 eV (361 nm)	0,000	3,43 eV (361 nm)	0,198E+01	0,05
S_3 (ππ*)	3,88 (319 nm)	0,06	3,88 eV (319 nm)	0,555E+04	13,45
S_4 (ππ*)	4,07 (304 nm)	0,055	4,07 eV (304 nm)	0,272E+05	116,3

A partir das larguras de linhas obtidas no ajuste do espectro de A2F, foi possível estimar a seção de choque teórica utilizando a Eq. 3.65. Os valores teóricos das seções de choque são apresentados na Tabela 7.2. Observa-se que para os dois primeiros compostos (**JCM874** e **FD43**) há uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Por outro lado, a magnitude da seção de choque de A2F para os demais compostos estão contraditórias. Uma explicação plausível para estes resultados é o fato de que nesses compostos não foi levado em consideração, nos cálculos de transições eletrônicas permitidas por A1F e A2F, a "cauda" insaturada, a fim de diminuir o tempo computacional bem como a alocação de memória. Além disso, os cálculos de transições eletrônicas forneceram vários estados permitidos simultaneamente por A1F e A2F. Como estes estados estão, em energia, praticamente sobrepostos é de se esperar que a seção de choque efetiva da banda correspondente a eles tenha uma magnitude muito maior que àquela reportada aqui.

A fim de auxiliar na interpretação dos espectros de A2F e obter parâmetros espectroscópicos envolvidos nas transições, foi utilizado o modelo de soma de estados para modelar o espectro não-linear. 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. 7.5 mostra os diagramas dos níveis de energia utilizados para modelar o espectro de A2F.

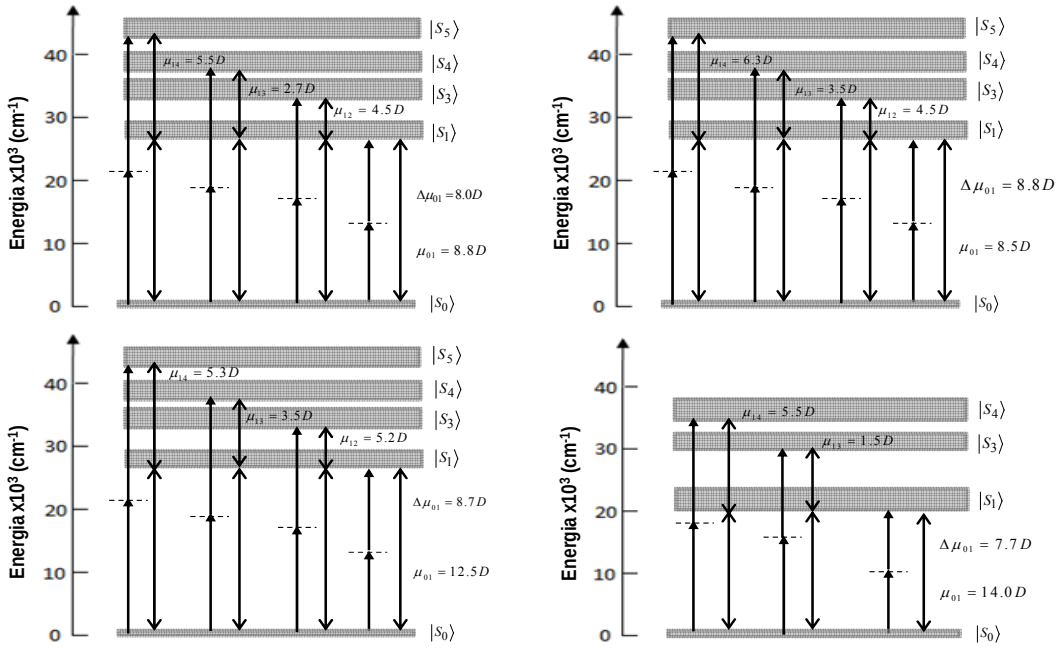

Figura 7.5 – Diagrama de energia ilustrativo das transições permitidas por A2F usado para modelar o espectro de A2F. As fechas indicam as transições permitidas por A2F bem como os respectivos momentos de dipolo de transição.

Como descrito no Capítulo 2, a partir da seção de choque de A1F, largura de linhas dos estados eletrônicos e da posição espectral das transições eletrônicas é possível estimar o momento de dipolo de transição μ_{01}. Tendo em mãos todos estes parâmetros é possível obter de forma não ambígua os momentos de dipolo de transição μ_{12}, μ_{13} e $\Delta\mu_{01}$. As linhas sólidas em azul na Fig. 7.2 ilustram o ajuste teórico obtido utilizando os valores mostrados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Parâmetros espectroscópicos usados e/ou obtidos no modelo de soma de estados simplificado para os compostos quirais. **Γ** representa a metade da largura de linha à meia altura para o caso de uma forma de linha lorentziana.

Parâmetros	JCM874	FD43	FD48	YB4p25
ν_{01} (cm^{-1})	27175 (368 nm)	26670 (375 nm)	27450 (367 nm)	22730 (440 nm)
ν_{02} (cm^{-1})	35715 (280 nm)	35085 (285 nm)	35085 (285 nm)	27780 (360 nm)
ν_{03} (cm^{-1})	38460 (260 nm)	37735 (265 nm)	37250 (265 nm)	29850 (335 nm)
ν_{04} (cm^{-1})	44445 (225 nm)	44445 (225 nm)	44445 (225 nm)	35085 (285 nm)
Γ_{01} (cm^{-1})	2335± 200	2000 ± 200	2000 ± 200	2200 ± 200
Γ_{02} (cm^{-1})	2000 ± 200	2000 ± 200	2000 ± 200	1850 ± 200
Γ_{03} (cm^{-1})	1670 ± 200	1670 ± 200	1835 ± 200	1835 ± 200
Γ_{04} (cm^{-1})	1670 ± 200	1670 ± 200	1670 ± 200	2000 ± 200
μ_{01} (Debye)	8,8 ± 1	8,5 ± 1	12,5 ± 1	14,0 ± 1
μ_{13} (Debye)	4,5 ± 1	4,5 ± 1	5,0 ± 1	0,0
μ_{14} (Debye)	2,7 ± 1	3,5 ± 1	3,5 ± 1	1,5 ± 1
μ_{15} (Debye)	5 ,5 ±1	6 ,3 ±1	5,3 ±1	5,5 ± 1
$\Delta\mu_{01}$ (Debye)	8,2 ± 1	8,8 ± 1	8,7 ± 1	7,7 ± 1

Os valores da seção de choque no pico das bandas de A2F foram de aproximadamente 76, 100 e 185 GM em *740 nm*; 98, 115 e 185 GM em *560 nm*; e 105, 140 e 270 GM em *520 nm* para, respectivamente, **JCM874**, **FD43** e **FD48**. Já os valores da seção de choque para o composto **YB3p25** foram de 220 GM em 445 nm e 95 GM em 320 nm. Na região de engrandecimento ressonante a seção de choque de A2F chega a 360, 550 e 750 GM em *460 nm* para o **JCM876**, **FD43** e **FD48**, respectivamente e 790 GM para o composto **YB3p25** em *570 nm*. A Fig. 7.6 (a) e (b) mostram, respectivamente, a seção de choque de A2F máxima obtida a partir da transição de menor energia e os dados experimentais que confirmam que o processo de A2F é puro, ou seja, sem contribuições de estados excitados. Na Fig. 7.6 (b) (eixo à esquerda) é mostrado a variação da transmitância normalizada em função da energia do pulso em 880 nm para o **YB3p25** (composto não fluorescente). A inclinação em torno de 1,05 indica um processo de A2F. No eixo da direita da Fig. 7.6 (b) é mostrada a intensidade da fotoluminescência excitada por pulsos de femtossegundos em 740 nm em função da energia

do pulso para os compostos **JCM874**, **FD43** e **FD48**. A inclinação em torno de dois indica um processo de A2F.

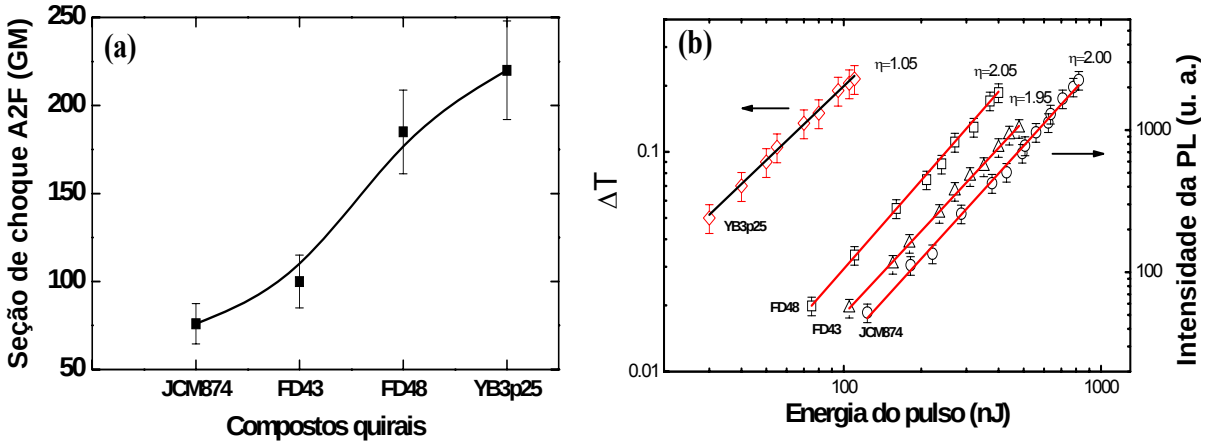

Figura 7.6 – (a) Seção de choque de A2F obtida para transição de menor energia para **JCM874**, **FD43** e **FD48** (em 740 nm) e em 880 nm para o composto **YB3p25**. (b) À esquerda mostra a variação da transmitância normalizada em função da energia do pulso em 880 nm para o composto **YB3p25**. A inclinação em torno de 1,05 indica um processo de A2F. No eixo à direita é mostrada a intensidade da fotoluminescência excitada por pulsos de femtossegundos em função da energia do pulso em 740 nm. O ângulo em torno de dois obtidos para os três compostos fluorescentes indica um processo de A2F.

Para melhor compreender a evolução da seção de choque nesses compostos e verificar se há transferência de carga envolvendo os grupos laterais, foram realizados cálculos dos orbitais moleculares de fronteira utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31+G(d). A Fig. 7.7 ilustra os orbitais HOMO e LUMO para os quatro compostos investigados. Observa-se que em todos os compostos as "caudas" insaturadas não participam das transições HOMO e LUMO. Na verdade, essas "caudas" são geralmente introduzidas em compostos orgânicos π-conjugados com o intuito de aumentar a solubilidade dos mesmos. Nos dois primeiros compostos a densidade eletrônica se concentra basicamente nos anéis aromáticos, sendo que não há contribuição do anel insaturado presente no composto **JCM874** e nem do anel aromático conectado ao carbono quiral do composto **FD43**. De fato, esses grupos laterais não atuam como fortes doadores ou aceitadores de elétrons. Já para os compostos **FD48** e **YB3p25,** há uma grande redistribuição da densidade eletrônica da excitação do orbital HOMO para o orbital LUMO. Isso indica que transições envolvendo estes orbitais sofrem uma grande redistribuição de carga no estado excitado, aumentando a contribuição do tensor de A2F e, por conseguinte, a magnitude do efeito não-linear. Adicionalmente, os resultados dos orbitais de fronteira mostraram que de fato a transição $S_0 \rightarrow S_2$ é devida a excitação de um orbital HOMO do tipo n para um orbital LUMO do tipo π* (dados não mostrados), sendo que as demais transições possuem um caráter $\pi \rightarrow \pi^*$.

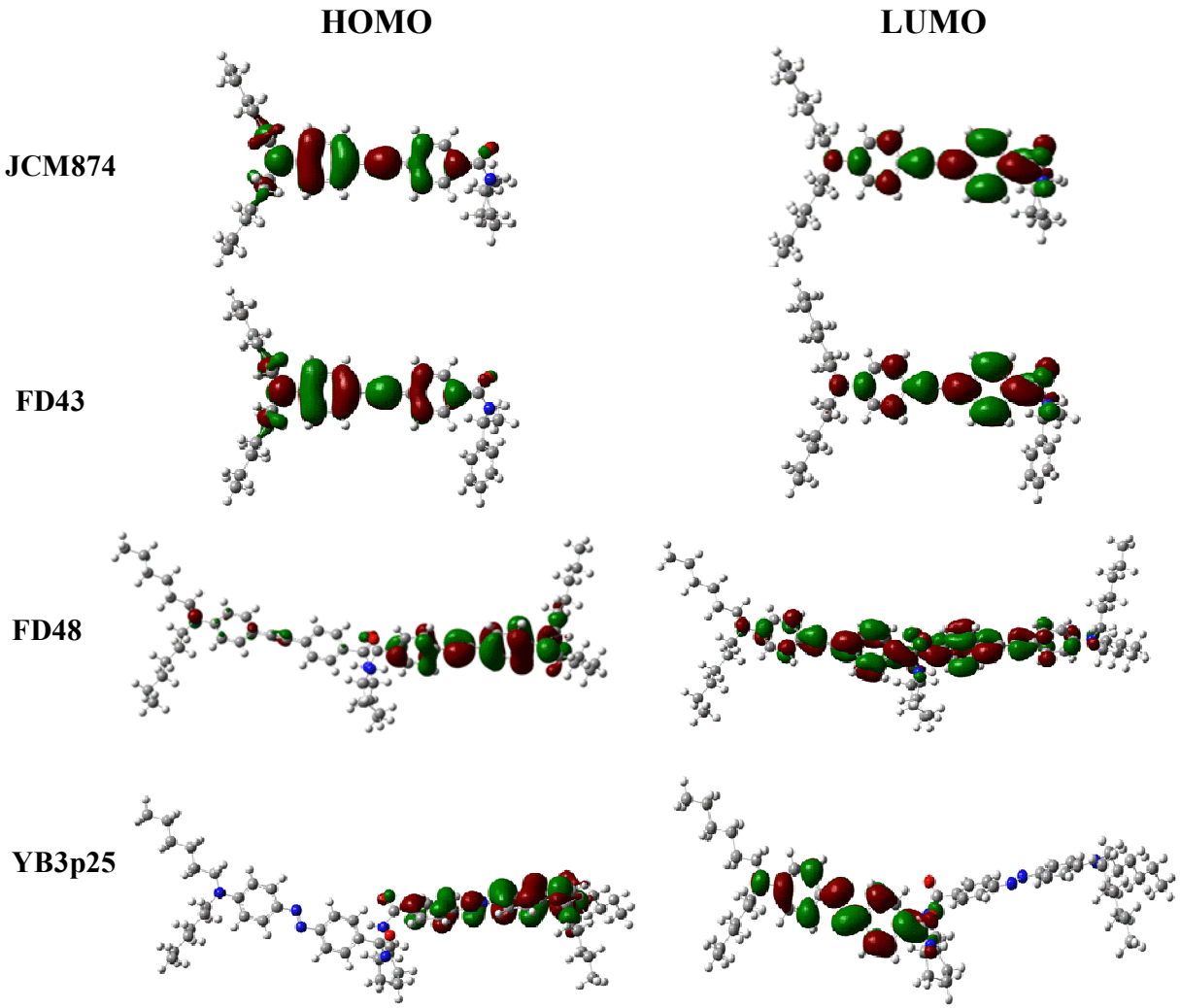

Figura 7.7 – Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO obtidos para os compostos quirais usando o funcional B3LYP e o conjunto de bases 6-31+G(d).

7.3 EFEITO DO ESTADO DE POLARIZAÇÃO DO PULSO ULTRACURTO SOBRE A A2F

Como descrito anteriormente, compostos quirais abriram a possibilidade de se explorar novos efeitos em óptica não-linear utilizando, para tanto, campos ópticos polarizados. Devido a orientação espacial de alguns compostos quirais é de se esperar que haja uma pequena diferença na taxa de absorção de dois fótons polarizados circularmente à esquerda e à direita. Este efeito é considerável (mensurável) quando há grandes contribuições de mais alta ordem no tensor de A2F, como quadrupolo elétrico e dipolo magnético. Nesse

caso, a seção de choque de A2F derivada a partir do modelo de soma de estados sofre uma modificação pela introdução de novos termos na interação entre a luz e o meio material. Dessa forma, a seção de choque de A2F pode ser escrita, de forma simplificada, como (84, 142, 154):

$$\sigma_{2PA}^{DC}(\omega)=\frac{4}{5}\frac{(2\pi)^5\,\omega^2}{(ch)^2}\left\{b_1B_1(\omega)+b_2B_2(\omega)+b_3B_3\right\}g(2\omega), \tag{7.2}$$

com,

$$B_1(\omega)=\frac{1}{\omega^3}\sum_{\alpha\beta}M_{\alpha\beta}^{p,0f}(\omega)P_{\alpha\beta}^{p,0f}(\omega), \tag{7.3}$$

$$B_2(\omega)=\frac{2}{\omega^3}\sum_{\alpha\beta}T_{\alpha\beta}^{p,0f}(\omega)P_{\alpha\beta}^{p,0f}(\omega), \tag{7.4}$$

$$B_3(\omega)=\frac{1}{\omega^3}\sum_{\alpha\beta}M_{\alpha\alpha}^{p,0f}(\omega)P_{\beta\beta}^{p,0f}(\omega). \tag{7.5}$$

Os termos $M_{\alpha\beta}^{p,0f}(\omega), P_{\alpha\beta}^{p,0f}(\omega)$ e $T_{\alpha\beta}^{p,0f}(\omega)$ correspondem aos tensores de A2F, os quais envolvem os elementos da matriz de transição por dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico, respectivamente. Expressões detalhadas para estes tensores, na forma usual de soma de estados, bem como uma análise completa podem ser encontrados nas referencias (41, 42, 155). Os coeficientes b_1, b_2 e b_3 estão relacionados a alguns parâmetros provenientes do aparato experimental e das condições iniciais. A fim de explorar estes efeitos foram realizadas, para os compostos **JCM874** e **FD48,** medidas de VZ utilizando o pulso laser ultracurto circularmente polarizado à esquerda, circularmente polarizado à direita e linearmente polarizado. A Fig. 7.8 mostra as curvas de VZ utilizando campos ópticos polarizados para os compostos (a) **JCM874** e (b) **FD48**. Como descrito no Capítulo 4, o composto **JCM874** não apresenta nenhum tipo de quiralidade molecular. Neste caso, como era de se esperar, se observa que a seção de choque de A2F para a luz circularmente polarizada à esquerda e à direita são iguais (49 GM em 780 nm). Para o composto **FD48**, que apresenta quiralidade associada a sua estrutura molecular, também não foi verificada

nenhuma diferença na seção de choque obtida com luz circularmente polarizada à esquerda e à direita.

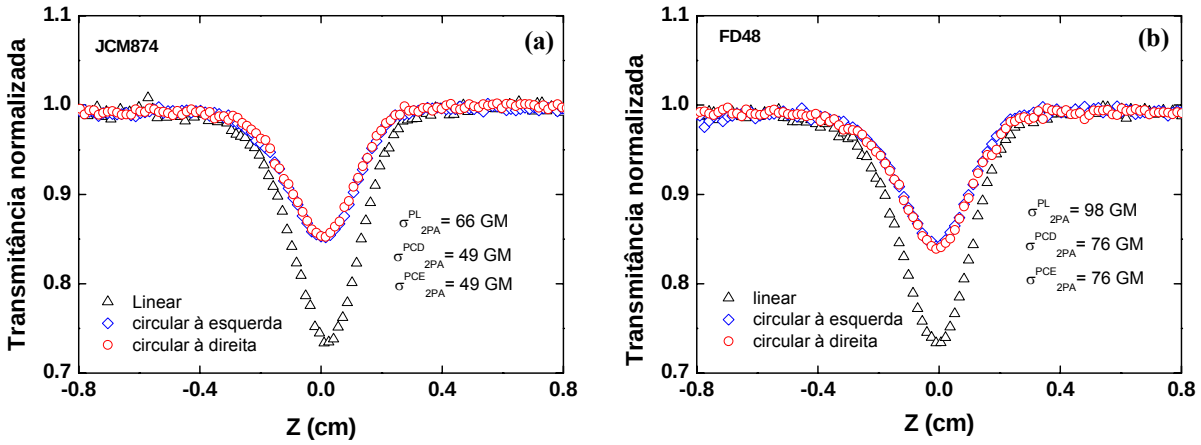

Figura 7.8 – Curvas de VZ para o estado da polarização do pulso ultracurto linear (triângulos em preto), circular à esquerda (diamantes em azul) e circular à direita (círculos em vermelho) para (a) **JCM874** e (b) **FD48**.

Para confirmar o resultado obtido com a técnica de VZ, foram realizados medidas de fluorescência excitada por A2F para o composto **FD48** usando luz polarizada. A Fig. 7.9 mostra os resultados de fluorescência obtidos utilizando luz linearmente polarizada (curva sólida em preto), luz circularmente polarizada à direita (círculos vermelhos) e circularmente polarizada à esquerda (quadrados azuis). Observa-se que não há diferença na magnitude do efeito óptico não-linear quando se utiliza pulsos circularmente polarizados à esquerda ou à direita. Portanto, de fato, para o comprimento de onda de 780 nm, as contribuições do momento de dipolo magnético e quadrupolo elétrico devem ser desprezíveis para o processo de absorção multifotônica. Embora nesse comprimento de onda não haja nenhuma diferença no efeito, não quer dizer, necessariamente, que ao longo de todo o espectro de A2F essas contribuições não sejam efetivas. Por outro lado, há uma diferença significativa entre as seções de choque de A2F quando se utiliza pulsos com polarização circular e linear, mostrado tanto através da técnica de VZ quanto na medida de fluorescência excitada por A2F. Por exemplo, para o composto **JCM874** foi obtido um valor na seção de choque de 66 GM para a luz linearmente polarizada e de 49 GM para a luz circularmente polarizada. Já para o composto **FD48** foi obtido o valor de 98 para a luz linearmente polarizada e 76 GM para a luz circularmente polarizada.

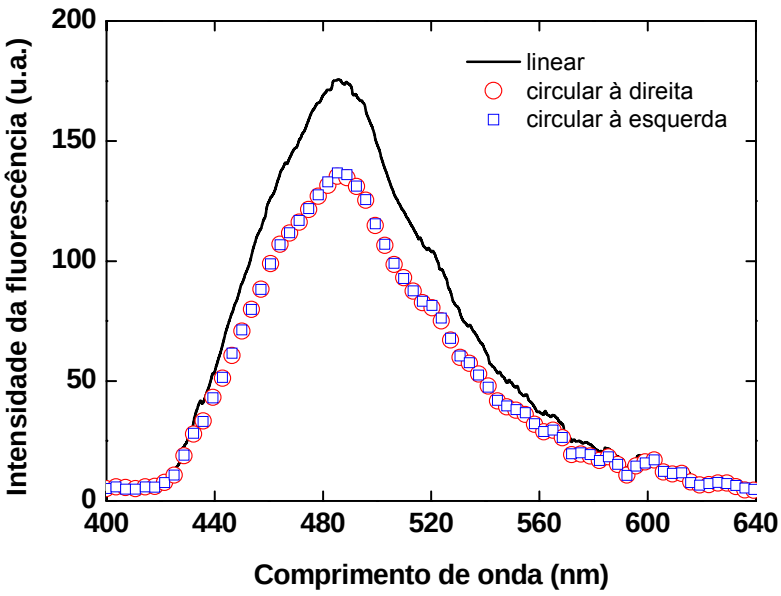

Figura 7.9 – Fluorescência excitada por A2F utilizando luz linearmente polarizada (curva sólida em preto), luz circularmente polarizada à direita (círculos vermelhos) e circularmente polarizada à esquerda (quadrados azuis) para o **FD48.**

Esse efeito está relacionado com o produto escalar entre o campo polarizado e as possíveis orientações do momento de dipolo molecular. Retornando a Seção 2.5.2, pode-se observar que média sobre todas as direções do momento de dipolo molecular, considerando o feixe polarizado linearmente e circularmente (46), nos leva as seguintes relações para um sistema de dois níveis em uma molécula não centrossimétrica:

$$\sigma_{e''g}^{(2)LP}(\omega) = 4\frac{(2\pi)^5}{(hc)^2}\frac{\left[2\cos^2(\xi)+1\right]}{15}\left|\vec{\mu}_{e''g}\right|^2\left|\Delta\vec{\mu}_{e''g}\right|^2 g_{e''}(2\omega), \tag{7.6}$$

$$\sigma_{e''g}^{(2)CP}(\omega) = 4\frac{(2\pi)^5}{(hc)^2}\frac{\left[\cos^2(\xi)+3\right]}{30}\left|\vec{\mu}_{e''g}\right|^2\left|\Delta\vec{\mu}_{e''g}\right|^2 g_{e''}(2\omega). \tag{7.7}$$

Em que os sub-índices LP e CP indicam polarização linear e circular, respectivamente. Utilizando as Eqs. (7.6) e (7.7) é fácil obter uma relação simples entre o ângulo dos momentos de dipolo, ξ, e a diferença das seções de choque como:

$$\xi = \arccos\left(\sqrt{\frac{2R^{(2)}(\omega)+1}{3-4R^{(2)}(\omega)}}\right), \tag{7.8}$$

com,

$$R^{(2)}(\omega)=\frac{\sigma_{e''g}^{(2)LP}(\omega)-\sigma_{e''g}^{(2)CP}(\omega)}{\sigma_{e''g}^{(2)LP}(\omega)}. \tag{7.9}$$

A Fig. 7.10 mostra o gráfico da função descrita na Eq. (7.8). Observa-se que quando as seções de choque para um composto em particular são iguais, utilizando campos ópticos linearmente e circularmente polarizados, o ângulo entre os momentos de dipolo deve estar em 54,74°. Observa-se ainda que para ângulos maiores que 55° é possível ter seções de choque mais acentuadas para excitações com campos ópticos circularmente polarizados do que linearmente polarizados.

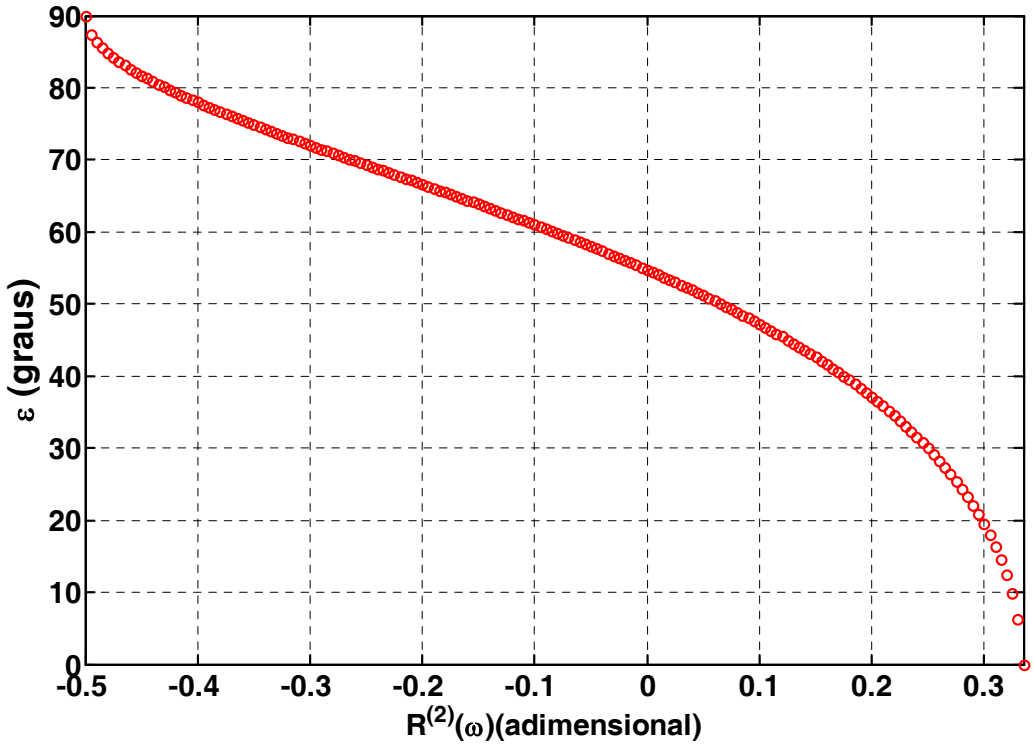

Figura 7.10 – Gráfico da relação do ângulo entre os momentos de dipolo, ξ, com o parâmetro $R^{(2)}(\omega)$.

Utilizando a Eq. 7.8 para os compostos **JCM874** e **FD48**, foi obtido o ângulo entre os momentos de dipolo ($\vec{\mu}_{e''g}$ e $\Delta\vec{\mu}_{e''g}$) de $\xi = 29^o$ e $\xi = 33.8^o$, respectivamente. Utilizando essa técnica também é possível obter os ângulos entre momentos de dipolo de transição ($\vec{\mu}_{e'g}$ e $\vec{\mu}_{e''e'}$) para um sistema de três níveis e até mesmo entre momentos de dipolo permanente do estado fundamental e excitado. O modelo SOS utilizado para modelar todos os espectros não-lineares obtidos nesta tese, levam em consideração que os momentos de dipolo de transição

são paralelos. No entanto, é prudente definir um momento de dipolo efetivo que leva em consideração a projeção da magnitude do momento de dipolo modificado de acordo com o ângulo entre os dois vetores, da seguinte forma:

$$\left|\vec{\mu}_{e''g}^{eff}\right| = \left|\vec{\mu}_{e''g}\right| \sqrt{\frac{2\cos^2(\xi)+1}{3}} \tag{7.10}$$

Dessa forma pode-se calcular o momento de dipolo efetivo para os compostos **JCM874** e **FD48.** Os valores encontrados foram de:

$\left|\vec{\mu}_{01}^{eff}\right|_{JCM\,874} = 8,08D$ e $\left|\Delta\vec{\mu}_{01}^{eff}\right|_{JCM\,874} = 7,5D$

$\left|\vec{\mu}_{01}^{eff}\right|_{FD48} = 11,1D$ e $\left|\Delta\vec{\mu}_{01}^{eff}\right|_{FD48} = 7,75D$

7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Neste capítulo foram investigadas as propriedades de A2F de quatro compostos baseados em estruturas π-conjugadas do tipo difenilacetileno (**JCM874**, **FD43** e **FD48**) e azo-aromático (**YB3p25**). Para tanto, foram utilizados métodos experimentais de óptica não-linear e cálculos de química quântica. Foram observadas várias estruturas de banda ao longo dos espectros de A2F, as quais foram confirmadas pelas predições teóricas. Utilizando o formalismo da função resposta linear e quadrática dentro da teoria do funcional da densidade, foi observada a relaxação da regra de seleção por paridade. Além disso, houve uma boa concordância com os resultados experimentais, tanto nas posições dos estados eletrônicos quanto nas magnitudes das seções de choque.

Devido a quiralidade molecular apresentada por três desses compostos (**FD43**, **FD48** e **YB3p25**), foi realizado um estudo do efeito do estado de polarização do pulso ultracurto sobre a seção de choque de A2F. Verificamos que há uma drástica diminuição na seção de choque de A2F quando a excitação com luz circular ocorre em relação à luz linearmente polarizada. No entanto, não foi possível observar efeitos do momento de dipolo magnético e quadrupolo elétricos sobre a A2F, uma vez que no comprimento de onda em que o processo foi

investigado (780 nm) essa contribuição parece ser desprezível, como mostrado pela equivalência entre as curvas de VZ e fluorescência com polarização circular à esquerda e à direita.

Baseado no modelo de soma de estados foi mostrado que é possível quantificar o ângulo entre os momentos de dipolo de transição utilizando espectroscopia de A2F. Utilizando este modelo é possível verificar que, dependendo do ângulo entre os momentos de dipolo de transição, pode ocorrer o efeito em que a seção de choque de A2F para a luz circularmente polarizada seja maior que para a fonte de excitação linearmente polarizada. Moléculas quadrupolares e octopolares (156, 157), onde as excitações possuem diferentes graus de liberdade, são candidatas em potencial para a verificação desse efeito.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese, as relações entre a estrutura química e as propriedades de absorção de multi-fótons de três classes distintas de moléculas orgânicas π-conjugadas foram investigadas, através de técnicas de espectroscopia não-linear e cálculos de química quântica.

Utilizando a técnica de VZ com pulsos de femtossegundos foi possível caracterizar tanto o comportamento espectral quanto a magnitude da seção de choque de absorção de dois e três fótons. Medidas da fluorescência e absorção (VZ) excitada com pulsos ultracurtos em função da intensidade foram utilizadas para comprovar a ordem dos processos multifotônicos.

A interação de campos eletromagnéticos intensos com os materiais orgânicos foi modelada a luz da teoria semi-clássica, utilizando o modelo de soma de estados essenciais. Modelos de níveis de energia simplificados para moléculas centrossimétricas e não centrossimétricas foram discutidos e ajustados aos espectros experimentais. Parâmetros moleculares como o momento de dipolo de transição, variação do momento de dipolo permanente e a largura de linhas de estados eletrônicos foram estimados a partir deste modelo.

Cálculos de química quântica baseados nos formalismos da função resposta linear e quadrática foram empregados para obter e correlacionar às propriedades moleculares que possuem grande impacto sobre a não linearidade. Estes cálculos também auxiliaram na previsão das transições permitidas por absorção de um e dois fótons e na relaxação das regras de seleção de dipolo elétrico. Este método se mostrou tão eficaz quanto método mais robusto como Hatree-fock, com a vantagem da drástica redução do tempo computacional.

A correlação entre as propriedades ópticas das três classes de moléculas investigadas aqui, com suas diferentes estruturas químicas e diferentes efeitos, nos leva as seguintes conclusões:

Estrutura π-conjugada: Embora o comprimento de conjugação para os derivados da vitamina A (cadeia poliênica) seja maior do que para as outras estruturas, ela possui grandes desvantagens. A cadeia poliênica não é estável, sendo facilmente afetada por efeitos de

temperatura e solvente. Além disso, devido ao alto valor na alternância do comprimento de conjugação da cadeia poliênica (BLA ≈ 0,09 Å) presente nos derivados da vitamina A, o fluxo eletrônico durante a transferência de carga intramolecular não é facilitado. Em outras palavras, o potencial sentido pelo elétron ao longo da cadeia não é constante, sendo descrito aproximadamente por uma função senoidal (106). Neste sentido, os compostos que apresentam a melhor estrutura π-conjugada são os complexos de platina acetilada. Nesses complexos, a presença da platina entre os grupos acetilenos proporciona uma transferência de carga ligante-metal/metal ligante que facilita o fluxo eletrônico, aumentando o efeito não-linear.

Estrutura *push-pull*: Tanto os compostos derivados da vitamina A quanto os compostos baseados em difenilacetileno e azoaromáticos, não possuem fortes grupos doadores e aceitadores de elétrons. Por outro lado, os complexos de platina acetilada apresentam grupos laterais que atuam como fortes doadores e aceitadores de carga, em especial os grupos difenil-aminofluoreno e benzotiazol-fluoreno presente nos compostos **PE4** e **PE5**, respectivamente.

Planaridade molecular: De uma maneira geral todos os compostos investigados nesta tese apresentam alto grau de planaridade molecular, o qual corrobora os altos valores associados as seções de choque de AMF obtidos.

Transições dipolares x dois fótons: Observamos que transições dipolares entre o estado fundamental e o estado de menor energia ($S_0 \rightarrow S_1$), altamente permitido por A1F, não possuem seções de choque de A2F apreciáveis. Por outro lado, estados eletrônicos com baixa força de oscilador possuem seções de choque de A2F extremamente elevadas. Essa tendência foi verificada tanto nos resultados experimentais quanto teóricos.

Efeitos de engrandecimento ressonante: Altos valores da seção de choque de A2F foram observados em todos os compostos investigados, na região em que a energia do fóton de excitação aproximava da banda de menor energia permitida por A1F. Esse mesmo efeito também foi observado para os espectros de A3F dos complexos de platina acetilada, quando dois fótons de excitação tinham energia próxima da transição $S_0 \rightarrow S_2$, fortemente permitida por A2F. Esses efeitos podem ser facilmente evidenciados através das expressões para a seção de choque de AMF derivadas no Capítulo 2.

Estados escuros: A presença do estado escuro nos derivados da vitamina A foi mapeado através da espectroscopia de A2F. Observou-se que a diferença em energia do estado 1^1Bu^+-*like* e 2^1Ag^--*like* presente nos carotenóides e seus metabolitos, aumenta com o aumento do comprimento de conjugação.

Efeitos de temperatura: Efeitos de temperatura sobre a seção de choque de A2F foram investigados nos compostos derivados da vitamina A. Observou-se uma diminuição acentuada na seção de choque atribuído a interconversão térmica *trans*→*cis* e torções da cadeia poliênica. Este efeito aumenta em função do aumento do comprimento da cadeia poliênica.

Efeitos de polarização: Os compostos derivados de difenilacetileno e azoaromáticos que apresentam quiralidade molecular foram caracterizados quanto a efeitos do estado de polarização do pulso ultracurto. Foi verificado uma acentuada diminuição na seção de choque associada a polarização circular do feixe de excitação, bem como do ângulo entre os momentos de dipolo de transição.

Propriedades de LPO: Complexos de platina acetilada apresentaram características únicas para aplicações em LPO como: excelente transparência óptica, baixo limiar de limitação, alto intervalo dinâmico e rápido tempo de resposta.

No geral, o desenho de moléculas altamente ativas em ONL ainda é um desafio para a comunidade cientifica. Do ponto de vista de aplicações tecnológicas práticas, ainda há muito que fazer. Por exemplo, fazendo uma analise quantitativa através do modelo de soma de estados observa-se que é possível desenhar moléculas com absortividades pelo menos 100 vezes maiores que a molécula com maior magnitude já reportada na literatura (158). No entanto, apenas aumentar os efeitos ONL não é o que limita aplicações práticas envolvendo esses tipos de processos, e sim a preservação estrutural dos compostos orgânicos bem como seu tempo de vida útil. Alternativamente, há possibilidade de aplicações envolvendo materiais inorgânicos como cristais semicondutores. No apêndice A, apresentamos resultados de um trabalho que realizamos paralelo ao doutorado, que trata da absorção de multi-fótons em um cristal de ZnO. Nesse trabalho utilizamos a técnica de VZ em conjunto com medidas de fluorescência para mapear os processos de absorção saturada reversa, absorção de dois e três fótons, bem como a mistura desses tipos de processos.

De forma conclusiva, todos os materiais estudados apresentam características únicas para diferentes tipos de aplicações, como armazenamento óptico 3D, limitadores de potência óptica e chaves puramente ópticas baseadas em efeitos de polarização. Como sugestão para trabalhos futuros, pretendemos ainda investigar, em uma ampla faixa espectral, a influência do estado de polarização do pulso ultracurto sobre a relação entre a estrutura molecular e as propriedades ópticas não-lineares de compostos orgânicos e inorgânicos.

REFERÊNCIAS

1 HE, G. S.; TAN, L. S.; ZHENG, Q.; PRASAD, P. N. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. *Chemical Reviews*, v. 108, n.4, p. 1245-1330, 2008.

2 BELFIELD, K. D.; SCHAFER, K. J.; LIU, Y. U.; LIU, J.; REN, X. B.; VAN STRYLAND, E. W. Multiphoton-absorbing organic materials for microfabrication, emerging optical applications and non-destructive three-dimensional imaging. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 13, n.12, p. 837-849, 2000.

3 REITZ, O. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. *Fundamentos da teoria eletromagnética*. Rio de Janeiro, RJ: Campus,1982. p. 516.

4 BOYD, R. W., *Nonlinear optics*. 3º ed, Burlinghton, MA: Academic Press, 2008. p. 578.

5 HEISLER, I. A.; CORREIA, R. R. B.; BUCKUP, T.; CUNHA, S. L. S.; DA SILVEIRA, N. P. Time-resolved optical Kerr-effect investigation on CS2/polystyrene mixtures. *Journal of Chemical Physics*, v. 123, n.5,p.54509, 2005.

6 GOEPPERT-MAYER, M. On elementary acts with two quantum jumps. *Annalen der Physik*, v. 8, n.1, p. 273-294, 1931.

7 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon excitation in CAF2 - EU2+. *Physical Review Letters*, v. 7, n.6, p. 229-232, 1961.

8 CHEN, J. W.; PENG, H.; LAW, C. C. W.; DONG, Y. P.; LAM, J. W. Y.; WILLIAMS, I. D.; TANG, B. Z. Hyperbranched poly(phenylenesilolene)s: synthesis, thermal stability, electronic conjugation, optical power limiting, and cooling-enhanced light emission. *Macromolecules*, v. 36, n.12, p. 4319-4327, 2003.

9 LI, Z.; DONG, Y. Q.; HAUSSLER, M.; LAM, J. W. Y.; DONG, Y. P.; WU, L. J.; WONG, K. S.; TANG, B. Z. Synthesis of light emission from, and optical power limiting in soluble single-walled

carbon nanotubes functionalized by disubstituted polyacetylenes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n.5, p. 2302-2309, 2006.

10 MOREL, Y.; IRIMIA, A.; NAJECHALSKI, P.; KERVELLA, Y.; STEPHAN, O.; BALDECK, P. L.; ANDRAUD, C. Two-photon absorption and optical power limiting of bifluorene molecule. *Journal of Chemical Physics*, v. 114, n.12, p. 5391-5396, 2001.

11 SPANGLER, C. W. Recent development in the design of organic materials for optical power limiting. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n.9, p. 2013-2020, 1999.

12 VESTBERG, R.; WESTLUND, R.; ERIKSSON, A.; LOPES, C.; CARLSSON, M.; ELIASSON, B.; GLIMSDAL, E.; LINDGREN, M.; MALMSTROM, E. Dendron decorated platinum(II) acetylides for optical power limiting. *Macromolecules*, v. 39, n.6, p. 2238-2246, 2006.

13 KOMAR, A. A.; LUGOWSKII, A. A.; MELNIKOVA, E. A.; SAMTSOV, V. M.; TOLSTIK, A. L. *Optical limiters for laser radiation based on reverse saturable polymethine dyes - art. no. 67283K*. In: AKTSIPETROC, O.A. et al., (Ed.). *ICONO 2007:* novel photonics materials; optics and optical diagnostics of nanostructures. Bellingham: SPIE.2007. p. K7283-K7283. (Proceedings of SPIE,v. 6728)

14 LI, F.; ZHENG, Q. G.; YANG, G.; DAI, N. L.; LU, P. X. Optical limiting properties of two phthalocyanines using 1064-nm laser in solution. *Materials Letters*, v. 62, n.17-18, p. 3059-3062, 2008.

15 MATHEWS, S. J.; KUMAR, S. C.; GIRIBABU, L.; RAO, S. V. Large third-order optical nonlinearity and optical limiting in symmetric and unsymmetrical phthalocyanines studied using Z-scan. *Optics Communications*, v. 280, n.1, p. 206-212, 2007.

16 LIN, T. C.; HE, G. S.; ZHENG, Q. D.; PRASAD, P. N. Degenerate two-/three-photon absorption and optical power-limiting properties in femtosecond regime of a multi-branched chromophore. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, n.25, p. 2490-2498, 2006.

17 WANG, X. S.; QIU, J. R.; SONG, J.; XU, J.; LIAO, Y.; SUN, H. Y.; CHENG, Y.; XU, Z. Z. Upconversion luminescence and optical power limiting effect based on two- and three-photon absorption processes of ZnO crystal. *Optics Communications*, v. 280, n.1, p. 197-201, 2007.

18 WESTLUND, R. *Nonlinear absorbing platinum(ii) acetylides for optical power limiting applications*. 2008. PhD.Thesis (Chemistry) - Department of Chemistry, Scholl of Chemical Science and Engineering, Estocolmo ,Suécia , 2008.

19 HE, R. Y.; SU, Y. D.; CHO, K. C.; LIN, C. Y.; CHANG, N. S.; CHANG, C. H.; CHEN, S. J. Surface plasmon-enhanced two-photon fluorescence microscopy for live cell membrane imaging. *Optics Express*, v. 17, n.8, p. 5987-5997, 2009.

20 MCCONNELL, G.; RIIS, E. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy using photonic crystal fiber. *Journal of Biomedical Optics*, v. 9, n.5, p. 922-927, 2004.

21 SKALA, M. C.; SQUIRRELL, J. M.; VROTSOS, K. M.; EICKHOFF, V. C.; GENDRON-FITZPATRICK, A.; ELICEIRI, K. W.; RAMANUJAM, N. Multiphoton microscopy of endogenous fluorescence differentiates normal, precancerous, and cancerous squamous epithelial tissues. *Cancer Research*, v. 65, n.4, p. 1180-1186, 2005.

22 DENK, W.; STRICKLER, J. H.; WEBB, W. W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, v. 248, n. 4951, p. 73-76, 1990.

23 TOEROEK, P.; KAO, F.-J., *Optical Imaging and Microscopy: techniques and advanced systems*, New York: Springer,2007. p. 395.

24 TWO-PHOTON fluorescence imaging, Disponível em:<*http://phys.strath.ac.uk/postgrad/IoP.php*>. Acesso em: 05/2011.

25 KAWATA, S.; KAWATA, Y. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. *Chemical Reviews*, v. 100, n.5, p. 1777-1788, 2000.

26 MCPHAIL, D.; GU, M. Use of polarization sensitivity for three-dimensional optical data storage in polymer dispersed liquid crystals under two-photon illumination. *Applied Physics Letters*, v. 81, n.7, p. 1160-1162, 2002.

27 MAKAROV, N. S., *Ultrafast two-photon absorption in organic molecules:* quantitative spectroscopy and applications. 2010. PhD. Thesis (Physics) – Department of physics, State Montana University, Bozeman, EUA, 2010.

28 TORIUMI, A.; KAWATA, S.; GU, M. Reflection confocal microscope readout system for three-dimensional photochromic optical data storage. *Optics Letters*, v. 23, n.24, p. 1924-1926, 1998.

29 WANG, M. M.; ESENER, S. C. Three-dimensional optical data storage in a fluorescent dye-doped photopolymer. *Applied Optics*, v. 39, n.11, p. 1826-1834, 2000.

30 DAY, D.; GU, M. Use of two-photon excitation for erasable-rewritable three-dimensional bit optical data storage in a photorefractive polymer. *Optics Letters*, v. 24, n.14, p. 948-950, 1999.

31 KAWATA, Y.; NAKANO, M.; LEE, S. C. Three-dimensional optical data storage using three-dimensional optics. *Optical Engineering*, v. 40, n.10, p. 2247-2254, 2001.

32 GOYAN, R. L.; CRAMB, D. T. Near-infrared two-photon excitation of protoporphyrin IX: photodynamics and photoproduct generation. *Photochemistry and Photobiology*, v. 72, n.6, p. 821-827, 2000.

33 HUANG, Z. A review of progress in clinical photodynamic therapy. *Technology in Cancer Research & Treatment*, v. 4, n.3, p. 283-293, 2005.

34 CORREA, D. S.; TAYALIA, P.; COSENDEY, G.; DOS SANTOS, D. S.; AROCA, R. F.; MAZUR, E.; MENDONCA, C. R. Two-photon polymerization for fabricating structures containing the biopolymer chitosan. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 9, n.10, p. 5845-5849, 2009.

35 CUMPSTON, B. H.; et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, v. 398, n.6722, p. 51-54, 1999.

36 MENDONCA, C. R.; BALDACCHINI, T.; TAYALIA, P.; MAZUR, E. Reversible birefringence in microstructures fabricated by two-photon absorption polymerization. *Journal of Applied Physics*, v. 102, n.1, p. 013109-1, 2007.

37 KAWATA, S.; SUN, H. B.; TANAKA, T.; TAKADA, K. Finer features for functional microdevices - micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. *Nature*, v. 412, n.6848, p. 697-698, 2001.

38 OSTENDORF, A.; CHICHKOV, B. N. Two-photon polymerization: A New approach to micromachining. *Photonics spectra*, v. 1, n.1,p.220,2006.

39 BONIN, K. D.; MCILRATH, T. J. Two-photon electric-dipole selection rules. *Journal of the Optical Society of American B*, v. 1, n.1, p. 52-55, 1984.

40 TRUSCOTT, T. G. The photophysics and photochemistry of the carotenoids. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, v. 6, n.4, p. 359-371, 1990.

41 POWER, E. A. Two-photon circular dichroism. *Journal Chemical Physics*, v. 63, p. 1348-1350, 1975.

42 TINOCO, I. Two-photon circular dichroism. *Journal Chemical Physics* v. 62 p. 1006-1009, 1975.

43 DAY, P. N.; NGUYEN, K. A.; PACHTER, R. TDDFT study of one- and two-photon absorption properties: Donor-pi-acceptor chromophores. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n.5, p. 1803-1814, 2005.

44 BOSMA, W. B.; MUKAMEL, S.; GREENE, B. I.; SCHMITT-RINK, S. Femtosecond pump-probe spectroscopy of conjugated polymers: Coherent and sequential contributions. *Physical Review Letters*, v. 68, n.1, p. 2456–2459, 1992.

45 LIM, E. C., *Excited states*. New York: Academic Press, 1977. v. 3.

46 FRIEDRICH, D. M. Tensor patterns and polarization ratios for three-photon transitions in fluid media. *The Journal of Chemical Physics*, v. 75, n. 7, p. 3258-3268, 1981.

47 MEATH, W. J.; POWER, E. A. On the importance of permanent moments in multiphoton absorption using perturbation-theory. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, v. 17, n.5, p. 763-781, 1984.

48 ARGAMAN, N.; MAKOV, G. Density functional theory: an introduction. *American Journal of Physics*, v. 68, n.1, p. 69-79, 2000.

49 ALCÁCER, L., *Introdução a química quântica computacional*. Lisboa: Instituto Técnico Superior, 2007. v. 1. p. 352.

50 M. J FRISCH et. al, *Gaussian03*. Wallingford: Gaussian Inc,2003. 1CD-ROM.

51 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n.7, p. 5648-5652, 1993.

52 LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Physical Review B*, v. 37, n.2, p. 785-789, 1988.

53 FRISCH, M. J.; POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S. Self-consistent molecular-orbital methods 25. supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, v. 80, n.7, p. 3265-3269, 1984.

54 STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, v. 13, n.12, p. 1173-1213, 2007.

55 STEWART, J. J. P. Mopac - a semiempirical molecular-orbital program. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, v. 4, n.1, p. 1-45, 1990.Special number.

56 YANG, Z. D.; FENG, J. K.; REN, A. M. Theoretical investigation of one- and two-photon absorption properties of platinum acetylide chromophores. *Inorganic Chemistry*, v. 47, n.23, p. 10841-10850, 2008.

57 OLSEN, J.; JORGENSEN, P. Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, n.7, p. 3235-3264, 1985.

58YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, v. 393, n.1-3, p. 51-57, 2004.

59 DALTON: a molecular electronic structure program. release 2.0. 2005. Disponivel em:<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.Acesso em: 05 /2010.

60 SILVA, D. L.; GUEDES, I.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R. Femtosecond pulse compression using the Z-scan technique and closed-loop evolutionary algorithm. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n.8,p.83521,2005.

61 LAMMEL, O.; PENZKOFER, A. Femtosecond pulse duration measurement by two-photon fluorescence detection. *Optical and Quantum Electronics*, v. 32, n.10, p. 1147-1160, 2000.

62 CORREDOR, C. C.; HUANG, Z. L.; BELFIELD, K. D. Two-photon 3D optical data storage via fluorescence modulation of an efficient fluorene dye by a photochromic diarylethene. *Advanced Materials*, v. 18, n.21, p. 2910, 2006.

63 VIVAS, M. G.; SHIH, T.; VOSS, T.; MAZUR, E.; MENDONCA, C. R. Nonlinear spectra of ZnO: reverse saturable, two- and three-photon absorption. *Optics Express*, v. 18, n.9, p. 9628-9633,2010.

64 PRASAD, P. N.; WILLIANS, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymer.* New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991. v.1.p. 320.

65 HYBRID orbitals in carbon compounds, Disponível em:*<http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/hybridcarbon.html>*. Acesso em: 05/2011.

66 BEZERRA JUNIOR, A. G. *Propriedades ópticas não-lineares de materiais orgânicos:* derivados de retinal e compostos mesoiônicos.1998.Tese(Doutorado) - Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife,1998.

67 QIAN, Y.; YU, W. J.; LU, C. G.; ZHU, X. Q.; CUI, Y. P. Multiphoton upconversion fluorescence properties of heteroaromatic push-pull polymer. *Acta Physico-Chimica Sinica*, v. 25, n.6, p. 1149-1155, 2009.

68 WALTHER, A.; DAMIEN, L.; PASCAL, P.; M., M. M.; MIREILLE, B.-D. Photoinduced intramolecular charge transfer in push-pull polyenes : effects of solvation, electron-donor group, and polyenic chain length. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, p. 358-368, 2008.

69 SAMUEL, A. P. S.; CO, D. T.; STERN, C. L.; WASIELEWSKI, M. R. Ultrafast photodriven intramolecular electron transfer from a zinc porphyrin to a readily reduced diiron hydrogenase model complex. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n.26, p. 8813, 2010.

70 LEE, S.; THOMAS, K. R. J.; THAYUMANAVAN, S.; BARDEEN, C. J. Dependence of the two-photon absorption cross section on the conjugation of the phenylacetylene linker in dipolar donor-bridge-acceptor chromophores. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n.43, p. 9767-9774, 2005.

71 DE BONI, L.; PIOVESAN, E.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; MENDONCA, C. R. Two-photon absorption dependence on the temperature for azoaromatic compounds: effect of molecular conformation. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n.28, p. 6222-6224, 2007.

72 BARTKOWIAK, W.; ZALESNY, R.; LESZCZYNSKI, J. Relation between bond-length alternation and two-photon absorption of a push-pull conjugated molecules: a quantum-chemical study. *Chemical Physics*, v. 287, n.1-2, p. 103-112, 2003.

73 MEYERS, F.; MARDER, S. R.; PIERCE, B. M.; BREDAS, J. L. Electric-field modulated nonlinear-optical properties of donor-acceptor polyenes - sum-over-states investigation of the relationship between molecular polarizabilities (alpha, beta, and gamma) and bond-length alternation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 116, n.23, p. 10703-10714, 1994.

74 GORMAN, C. B.; MARDER, S. R. An investigation of the interrelationships between linear and nonlinear polarizabilities and bond-length alternation in conjugated organic-molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 90, n.23, p. 11297-11301, 1993.

75 TOLBERT, L. M.; ZHAO, X. D. Beyond the cyanine limit: Peierls distortion and symmetry collapse in a polymethine dye. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n.14, p. 3253-3258, 1997.

76 CARDOSO, S. L. Fotofísica de carotenóides e o papel antioxidante de β-caroteno. *Química nova*, v. 20, n.5, p. 535-540, 1996.

77 GAI, F.; HASSON, K. C.; MCDONALD, J. C.; ANFINRUD, P. A. Chemical dynamics in proteins: the photoisomerization of retinal in bacteriorhodopsin. *Science*, v. 279, n. 5358, p. 1886-1891, 1998.

78 POLIVKA, T.; SUNDSTROM, V. Dark excited states of carotenoids: consensus and controversy. *Chemical Physics Letters*, v. 477, n.1-3, p. 1-11, 2009.

79 BORSARELLI, C. D.; MERCADANTE, A. Z. Thermal and photochemical degradation of carotenoids In: LANDRUM, J. (Ed.) *Carotenoids physical, chemical, and biological functions and properties*. Boca Raton,FL: CRC Press,2010.

80 COOPER, T. M.; KREIN, D. M.; BURKE, A. R.; MCLEAN, D. G.; ROGERS, J. E.; SLAGLE, J. E.; FLEITZ, P. A. Spectroscopic characterization of a series of platinum acetylide complexes having a localized triplet exciton. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n.13, p. 4369-4375, 2006.

81 KIM, K. Y.; SHELTON, A. H.; DROBIZHEV, M.; MAKAROV, N.; REBANE, A.; SCHANZE, K. S. Optimizing simultaneous two-photon absorption and transient triplet-triplet absorption in platinum acetylide chromophores. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n.26, p. 7003-7013, 2010.

82 NGUYEN, K. A.; DAY, P. N.; PACHTER, R. one- and two-photon spectra of platinum acetylide chromophores: a TDDFT study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n.50, p. 13943-13952, 2009.

83 FLACK, H. D. Louis Pasteur's discovery of molecular chirality and spontaneous resolution in 1848, together with a complete review of his crystallographic and chemical work. *Acta Crystallographica:*Foundations of Crystallography, v. 65, n.1, p. 371-389, 2009.

84 RIZZO, A. Recent progress in the computation of non linear optical properties of chiral systems. In: MAROULIS, G.; SIMONS, T.E. (Ed.). *Computational methods in science and engineering - theory and computation:* old problems and new challenges. New York: AIP,2007. v.1. p. 379-388.

85 THOMPSON, J.; BLYTH, R. I. R.; MAZZEO, M.; ANNI, M.; GIGLI, G.; CINGOLANI, R. White light emission from blends of blue-emitting organic molecules: a general route to the white organic light-emitting diode? *Applied Physics Letters*, v. 79, n.5, p. 560-562, 2001.

86 MAJOR, A.; YOSHINO, F.; AITCHISON, J. S.; SMITH, P. W. E.; ZIGMANTAS, D.; BARZDA, V. Picosecond z-scan measurements of the two-photon absorption in beta-carotene solution over the 590-790 nm wavelength range. *Organic Photonic Materials and Devices VII*, v. 5724, p. 269-276, 2005.

87 ZHAO, W. Four-wave mixing measurement of third-order nonlinear susceptibilities of length-sorted single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n.5, p. 482-487, 2011.

88 VANBEEK, J. B.; ALBRECHT, A. C. 3rd-harmonic generation from all-trans beta-carotene in liquid solution. *Chemical Physics Letters*, v. 187, n.3, p. 269-276, 1991.

89 DE BONI, L.; ANDRADE, A. A.; CORREA, D. S.; BALOGH, D. T.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R. Nonlinear absorption spectrum in MEH-PPV/chloroform solution: a competition between two-photon and saturated absorption processes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n.17, p. 5221-5224, 2004.

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

91 CORREA, D. S.; DE BONI, L.; MISOGUTI, L.; COHANOSCHI, I.; HERNANDEZ, F. E.; MENDONCA, C. R. Z-scan theoretical analysis for three-, four- and five-photon absorption. *Optics Communications*, v. 277, n.2, p. 440-445, 2007.

92 DE BONI, L.; ANDRADE, A. A.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R.; ZILIO, S. C. Z-scan measurements using femtosecond continuum generation. *Optics Express*, v. 12, n.17, p. 3921-3927, 2004.

93 MAKAROV, N. S.; DROBIZHEV, M.; REBANE, A. Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range. *Optics Express*, v. 16, n.6, p. 4029-4047, 2008.

94 DE BONI, L., *Não linearidades ópticas em azocompostos*.2004.Tese(Doutorado) - Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

95 ALBOTA, M.; et al. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science*, v. 281, n.5383, p. 1653-1656, 1998.

96 DECOSTER, B.; CHRISTENSEN, R. L.; GEBHARD, R.; LUGTENBURG, J.; FARHOOSH, R.; FRANK, H. A. Low-lying electronic states of carotenoids. *Biochimica Et Biophysica Acta*, v. 1102, n.1, p. 107-114, 1992.

97 FRANK, H. A. Spectroscopic studies of the low-lying singlet excited electronic states and photochemical properties of carotenoids. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 385, n.1, p. 53-60, 2001.

98 VANBEEK, J. B.; KAJZAR, F.; ALBRECHT, A. C. Resonant 3rd-harmonic generation in all-trans beta-carotene - the vibronic origins of the 3rd-order nonlinear susceptibility in the visible region. *Journal of Chemical Physics*, v. 95, n.9, p. 6400-6412, 1991.

99 MARDER, S. R.; TORRUELLAS, W. E.; BLANCHARDDESCE, M.; RICCI, V.; STEGEMAN, G. I.; GILMOUR, S.; BREDAS, J. L.; LI, J.; BUBLITZ, G. U.; BOXER, S. G. Large molecular third-order optical nonlinearities in polarized carotenoids. *Science*, v. 276, n.5316, p. 1233-1236, 1997.

100 BELJONNE, D.; CORNIL, J.; SHUAI, Z.; BREDAS, J. L.; ROHLFING, F.; BRADLEY, D. D. C.; TORRUELLAS, W. E.; RICCI, V.; STEGEMAN, G. I. General model for the description of the third-order optical nonlinearities in conjugated systems: application to the all-trans beta-carotene molecule. *Physical Review B*, v. 55, n.3, p. 1505-1516, 1997.

101 BIRGE, R. R.; BENNETT, J. A.; HUBBARD, L. M.; FANG, H. L.; PIERCE, B. M.; KLIGER, D. S.; LEROI, G. E. Two-photon spectroscopy of all-trans-retinal. nature of the low-lying singlet states. *Journal of the American Chemical Society*, v. 104, n.9, p. 2519-2525, 1982.

102 YAMAGUCHI, S.; TAHARA, T. Two-photon absorption spectrum of all-trans retinal. *Journal Chemistry Physics Letters*, v. 376, p. 237-243, 2003.

103 ZUCCHELLI, G.; DAINESE, P.; JENNINGS, R. C.; BRETON, J.; GARLASCHI, F. M.; BASSI, R. Gaussian decomposition of absorption and linear dichroism spectra of outer antenna complexes of photosystem II. *Biochemistry*, v. 33, n.30, p. 8982-8990, 1994.

104 DAS, P. K.; BECKER, R. S. Spectroscopy of polyenes .1. comprehensive investigation of absorption-spectra of polyenals and polyenones related to visual chromophores. *Journal of Physical Chemistry*, v. 82, n.19, p. 2081-2093, 1978.

105 WARSHEL, A.; KARPLUS, M. Calculation of π-π excited-state conformations and vibronic structure of retinal and related molecules. *Journal of the American Chemical Society*, v. 96, n.18, p. 5677-5689, 1974.

106 KUHN, H. A quantum-mechanical theory of light absorption organic dyes and similar compounds. *Journal of Chemical Physics*, v. 17, n.12, p. 1198-1212, 1949.

107 FUCIMAN, M.; CHABERA, P.; ZUPCANOVA, A.; HRIBEK, P.; ARELLANO, J. B.; VACHA, F.; PSENCIK, J.; POLIVKA, T. Excited state properties of aryl carotenoids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n.13, p. 3112-3120, 2010.

108 KOPCZYNSKI, M.; EHLERS, F.; LENZER, T.; OUM, K. Evidence for an intramolecular charge transfer state in 12 '-apo-beta-caroten-12 '-al and 8 '-apo-beta-caroten-8 '-al: Influence of solvent polarity and temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n.25, p. 5370-5381, 2007.

109 LUSTRES, J. L. P.; DOBRYAKOV, A. L.; HOLZWARTH, A.; VEIGA, M. S2 -> S-1 internal conversion in beta-carotene: strong vibronic coupling from amplitude oscillations of transient absorption bands. *Angewandte Chemie*, v. 46, n.20, p. 3758-3761, 2007.

110 MURRAY, L. P.; BIRGE, R. R. Two-photon spectroscopy of the Schiff base of all-trans-retinal. nature of the low-lying nπ* singlet states. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 63, p. 1967-1971, 1985.

111 TAKEUCHI, S.; TAHARA, T. Ultrafast fluorescence study on the excited singlet-state dynamics of all-trans-retinal. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, n.17, p. 3052-3060, 1997.

112 HSU, C. P.; WALLA, P. J.; HEAD-GORDON, M.; FLEMING, G. R. The role of the S-1 state of carotenoids in photosynthetic energy transfer: The light-harvesting complex II of purple bacteria. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n.44, p. 11016-11025, 2001.

113 BIRGE, R. R.; BOCIAN, D. F.; HUBBARD, L. M. Origins of inhomogeneous broadening in the vibronic spectra of visual chromophores and visual pigments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 104, p. 1196-1207, 1981.

114 BIRGE, R. R.; PIERCE, B. M. A Theoretical analysis of the two-photon properties of linear polyenes and the visual chromophores. *Journal of Chemical Physics*, v. 70, n. 1, p. 165-178, 1979.

115 HUDSON, B. S.; KOHLER, B. E. Linear polyene electronic structure and spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 14, n.3, p. 299-304, 1972.

116 HUDSON, B. S.; KOHLER, B. E. Polyene spectroscopy - lowest energy excited singlet-state of diphenyloctatetraene and other linear polyenes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 59, n.9, p. 4984-5002, 1973.

117 HONIG, B.; HUDSON, B.; SYKES, B. D.; KARPLUS, M. Ring orientation in β-ionone and retinals. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, v. 68, n.6, p. 1289-1293, 1971.

118 FUJII, R.; ONAKA, K.; KUKI, M.; KOYAMA, Y.; WATANABE, Y. The 2A(g)(-) energies of all-trans-neurosporene and spheroidene as determined by fluorescence spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 288, n.5-6, p. 847-853, 1998.

119 KOYAMA, Y.; KUKI, M.; ANDERSSON, P. O.; GILLBRO, T. Singlet excited states and the light-harvesting function of carotenoids in bacterial photosynthesis. *Photochemistry and Photobiology*, v. 63, n.3, p. 243-256, 1996.

120 SASHIMA, T.; KOYAMA, Y.; YAMADA, T.; HASHIMOTO, H. The 1B(u)(+), 1B(u)(-), and 2A(g)(-) energies of crystalline lycopene, beta-carotene, and mini-9-beta-carotene as determined by resonance-Raman excitation profiles: dependence of the 1B(u)(-) state energy on the conjugation length. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n.20, p. 5011-5019, 2000.

121 WALLA, P. J.; YOM, J.; KRUEGER, B. P.; FLEMING, G. R. Two-photon excitation spectrum of light-harvesting complex II and fluorescence upconversion after one- and two-photon excitation of the carotenoids. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n.19, p. 4799-4806, 2000.

122 HSU, C.-P.; HIRATA, S.; HEAD-GORDON, M. Excitation energies from time-dependent density functional theory for linear polyene oligomers: butadiene to decapentaene. *Journal Physical Chemistry A*, v. 105, p. 451-458, 2001.

123 VIVAS, M. G.; SILVA, D. L.; DE BONI, L.; ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; MENDONCA, C. R. Two-photon absorption spectra of carotenoids compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 103529-1 - 103529-8, 2011.

124 DOERING, W. V.; SOTIRIOULEVENTIS, C.; ROTH, W. R. Thermal interconversions among 15-cis-beta-carotene, 13-cis-beta-carotene, and all-trans-beta-carotene - kinetics, arrhenius parameters, thermochemistry, and potential relevance to anticarcinogenicity of all-trans-beta-carotene. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n.10, p. 2747-2757, 1995.

125 POWELL, C. E.; HURST, S. K.; MORRALL, J. P.; CIFUENTES, M. P.; ROBERTS, R. L.; SAMOC, M.; HUMPHREY, M. G. Organometallic complexes for nonlinear optics. 39. syntheses and third-order nonlinear optical properties of first-generation peripherally metalated arylalkynyl dendrimers. *Organometallics*, v. 26, n.18, p. 4456-4463, 2007.

126 ROGERS, J. E.; et al. Platinum acetylide two-photon chromophores. *Inorganic Chemistry*, v. 46, n.16, p. 6483-6494, 2007.

127 ZHOU, G. J.; WONG, W. Y. Organometallic acetylides of Pt-II, Au-I and Hg-II as new generation optical power limiting materials. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n.5, p. 2541-2566, 2011.

128 STAROMLYNSKA, J.; MCKAY, T. J.; BOLGER, J. A.; DAVY, J. R. Evidence for broadband optical limiting in a Pt : ethynyl compound. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, v. 15, n.6, p. 1731-1736, 1998.

129 BELFIELD, K. D.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W.; SCHAFER, K. J.; NEGRES, R. A. New two-photon absorbing fluorene derivatives: synthesis and nonlinear optical characterization. *Organic Letters*, v. 1, n.10, p. 1575-1578, 1999.

130 BELFIELD, K. D.; HERNANDEZ, F. E.; COHANOSCHI, I.; BONDAR, M. V.; VAN STRYLAND, E. W. Two-photon and beyond: 2, 3 and 4 photon absorption in conjugated fluorenes. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, v. 91, p. 346-347, 2004.

131 POLYAKOV, S.; YOSHINO, F.; LIU, M.; STEGEMAN, G. Nonlinear refraction and multiphoton absorption in polydiacetylenes from 1200 to 2200 nm. *Physical Review B*, v. 69, n.11, 2004.

132 CORREA, D. S.; DE BONI, L.; BALOGH, D. T.; MENDONCA, C. R. Three- and four-photon excitation of poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV). *Advanced Materials*, v. 19, n.18, p. 2653, 2007.

133 CHEN, Y.; WANG, D. Y.; LI, Y. J.; NIE, Y. X. Optical limiting of eight-beta-octa-octyloxy-phthalocyanines for picosecond pulses in solution. *Optical Materials*, v. 24, n.3, p. 581-587, 2003.

134 ZHOU, G. J.; WONG, W. Y.; YE, C.; LIN, Z. Y. Optical power limiters based on colorless di-, oligo-, and polymetallaynes: highly transparent materials for eye protection devices. *Advanced Functional Materials*, v. 17, n.6, p. 963-975, 2007.

135 KIMBALL, B. R.; NAKASHIMA, M.; DECRISTOFANO, B. S.; SRINIVAS, N.; PREMKIRAN, P.; RAO, D. N.; PANCHANGAM, A.; RAO, D. Solvent effect on optical limiting of zinc tetrabenzoporphyrin compounds. In: EICH, M. et al.(Ed.) *Linear, nonlinear, and power-limiting organics.* Bellingham: SPIE,2000. p. 264-271. (Proceedings of SPIE,v. 6728).

136 FU, S. T.; ZHU, X. J.; ZHOU, G. J.; WONG, W. Y.; YE, C.; WONG, W. K.; LI, Z. Y. Synthesis, structures and optical power limiting of some transition metal and lanthanide monoporphyrinate complexes containing electron-rich diphenylamino substituents. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v.1, n.14, p. 2004-2013, 2007.

137 KAMANINA, N.; PUTILIN, S.; STASEL'KO, D. Nano-, pico- and femtosecond study of fullerene-doped polymer-dispersed liquid crystals: holographic recording and optical limiting effect. *Synthetic Metals*, v. 127, n.1-3, p. 129-133, 2002.

138 KAMANINA, N. V. Mechanisms of optical limiting in pi-conjugated organic system: fullerene-doped polyimide. *Synthetic Metals*, v. 127, n.1-3, p. 121-128, 2002.

139 KSENIJA, H-G. *Photophysics of platinum-acetylides*. 2003. PhD.Thesis (Chemistry) - Department of Chemistry. Florida University. Gainesville, EUA,2003.

140 YOSHINO, F.; POLYAKOV, S.; LIU, M. G.; STEGEMAN, G. Observation of three-photon enhanced four-photon absorption. *Physical Review Letters*, v. 91, n.6, p.63902 ,2003.

141 GLIMSDAL, E.; CARLSSON, M.; ELIASSON, B.; MINAEV, B.; LINDGREN, M. Excited states and two-photon absorption of some novel thiophenyl Pt(II)-ethynyl derivatives. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n.2, p. 244-250, 2007.

142 TORO, C.; DE BONI, L.; LIN, N.; SANTORO, F.; RIZZO, A.; HERNANDEZ, F. E. Two-photon absorption circular dichroism: a new twist in nonlinear spectroscopy. *Chemistry-a European Journal*, v. 16, n.11, p. 3504-3509, 2010.

143 BOYD, R. W.; SIPE, J. E.; MILONNI, P. W. Chirality and polarization effects in nonlinear optics. *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics*, v. 6, n.3, p. S14-S17, 2004.

144 RIZZO, A.; LIN, N.; RUUD, K. Ab initio study of the one- and two-photon circular dichroism of R-(+)-3-methyl-cyclopentanone. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n.16, p. 164312 ,2008.

145 TORO, C.; DE BONI, L.; LIN, N.; SANTORO, F.; RIZZO, A.; HERNANDEZ, F. E. Two-photon absorption circular-linear dichroism on axial enantiomers. *Chirality*, v. 22, n.1E, p. E202-E210, 2010.

146 WANAPUN, D.; WAMPLER, R. D.; BEGUE, N. J.; SIMPSON, G. J. Polarization-dependent two-photon absorption for the determination of protein secondary structure: a theoretical study. *Chemical Physics Letters*, v. 455, n.1-3, p. 6-12, 2008.

147 DE BONI, L.; ANDRADE, A. A.; YAMAKI, S. B.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; ATVARS, T. D. Z.; MENDONCA, C. R. Two-photon absorption spectrum in diazoaromatic compounds. *Chemical Physics Letters*, v. 463, n.4-6, p. 360-363, 2008.

148 GUNDE, K. E.; BURDICKA, G. W.; RICHARDSON, F. S. Chirality-dependent two-photon absorption probabilities and circular dichroic line strengths: theory, calculation and measurement. *Chemical Physics*, v. 208, n.2, p. 195-219, 1996.

149 ANSIK, B.; RIZZO, A.; AGREN, H. Response theory calculations of two-photon circular dichroism. *Chemical Physics Letters*, v. 414, n.4-6, p. 461-467, 2005.

150 TORO, C., *Polarization dependent two-photon absorption properties of chiral molecules*. 2010. PhD.Thesis (Chemistry) - Department of Chemistry, University of Central Florida, Orlando, EUA, 2010.

151 SIMAS, E. R.; GEHLEN, M. H.; PINTO, M. F. S.; SIQUEIRA, J.; MISOGUTI, L. Intrachain energy migration to weak charge-transfer state in polyfluorene end-capped with naphthalimide derivative. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n.47, p. 12384-12390,2010.

152 LAPOUYADE, R.; CZESCHKA, K.; MAJENZ, W.; RETTIG, W.; GILABERT, E.; RULLIERE, C.Photophysics of donor-acceptor substituted stilbenes - a time-resolved fluorescence study using selectively bridged dimethylamino cyanomodel compounds. *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n.24, p. 9643-9650, 1992.

153 LEWIS, F. D.; BASSANI, D. M.; BURCH, E. L.; COHEN, B. E.; ENGLEMAN, J. A.; REDDY, G. D.; SCHNEIDER, S.; JAEGER, W.; GEDECK, P.; GAHR, M. Photophysics and photochemistry of intramolecular stilbene-amine exciplexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n.2, p. 660-669, 1995.

154 JANSIK, B.; RIZZO, A.; AGREN, H.; CHAMPAGNE, B. Strong two-photon circular dichroism in helicenes: a theoretical investigation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n.3, p. 457-467, 2008.

155 MCCLAIN, W. M. Excited state symmetry assignment through polarized 2-photon absorption studies of fluids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, n.6, p. 2789-2796, 1971.

156 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.

157 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.

158 WILLIAMS-HARRY, M.; BHASKAR, A.; RARNAKRISHNA, G.; GOODSON, T.; IMAMURA, M.; MAWATARI, A.; NAKAO, K.; ENOZAWA, H.; NISHINAGA, T.; IYODA, M. Giant thienylene-acetylene-ethylene macrocycles with large two-photon absorption cross section and semishape-persistence. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n.11, p. 3252, 2008.

APÊNDICE A – ESPECTRO NÃO-LINEAR DO ZNO: ABSORÇÃO SATURADA REVERSA, ABSORÇÃO DE DOIS E TRÊS FÓTONS

"Interesting and unpublished" is equivalent to "non-existent."George Whitesides, Professor of the Department of Chemistry –Harvard University

A.1 – INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor de elevado *band gap* (3,3 eV) que tem sido exaustivamente investigado para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos operando na região espectral do azul e ultravioleta (1, 2). Além do seu alto valor de *band gap*, o ZnO possui uma alta energia de formação de éxciton (~60 meV) (2, 3) e pode ser facilmente manipulado para produzir nanoestruturas uniformes com elevada qualidade sem o uso de precursores altamente tóxicos (4-6). Para compreender de forma mais adequada as propriedades ópticas do ZnO sob excitação de pulsos ultracurtos (femtossegundos), é necessário caracterizar seu comportamento de absorção não-linear. Há na literatura alguns estudos acerca da absorção não-linear do ZnO, realizados em uma pequena faixa espectral e alta taxa de repetição (~86 MHz) (7-11).

Neste trabalho, foi realizado um estudo sistemático da técnica de VZ resolvida em energia, com baixa taxa de repetição (1KHz), que fornece o coeficiente de absorção não-linear puramente eletrônico em função da energia de excitação (12). Sintonizando um amplificador

óptico paramétrico em uma ampla faixa espectral (460 nm à 980 nm), foi possível caracterizar completamente os seus vários regimes da absorção não-linear. A baixa taxa de repetição usada permitiu desacoplar efeitos de excitação das contribuições térmicas, para as medidas dos processos de absorção multifotônicas. Os resultados sugerem que há regimes sob o qual o processo de absorção é resultado da absorção de um único fóton (A1F), absorção de dois fótons (A2F) e absorção simultânea de três fótons (A3F) ou uma mistura desses processos. Usando modelos teóricos bem como medidas de fotoluminescência, confirmamos a presença das regiões espectrais de mistura de mecanismos de absorção multi-fótons.

A.2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de VZ foram realizados utilizando pulsos laser proveniente de um amplificador óptico paramétrico, bombeado por um sistema laser amplificado Ti:safira (CPA) com pulsos de 150 fs em 775 nm, operando em uma taxa de repetição de 1KHz (12). Para essas medidas, foram utilizados tamanhos da cintura do feixe compreendidos entre w_0 = 14-22 μm. O mesmo sistema laser foi utilizado para excitar, em incidência normal, a fotoluminescência do ZnO, a qual foi coletada perpendicularmente a excitação através de uma fotomultiplicadora conectada a um espectrômetro. A intensidade da fluorescência em função da intensidade do feixe de bombeio, para vários comprimentos de onda, foram medidas em 550 nm, próximo ao pico de fluorescência. O espectro de absorção linear foi obtido usando um espectrofotômetro Cary 17 UV-Vis-NIR. O cristal de ZnO (c-plane) possui espessura de aproximadamente 0.6 mm e foi comprado da Crystec GmbH (Berlin, Alemanha).

A.3 – RESULTADOS

Antes dos experimentos de espectroscopia não-linear, foi medido o espectro de absorção linear do ZnO. As amostras apresentam um *band gap* de 3.3 eV, em boa concordância com outros estudos realizados a temperatura ambiente (dados não mostrados) (13).

Os espectros de absorção não-linear do ZnO foram caracterizados através da técnica de Varredura-Z na configuração de fenda aberta (14). As medidas de VZ foram realizadas com intensidades compreendidas entre 10 a 160 GW/cm^2, dependendo da ordem do processo de absorção multi-fótons. A Fig. A1 mostra as curvas de VZ para excitação em 500 nm (2,48 eV), 730 nm (1,70 eV) e 820 nm (1.51 eV). Em 500 nm, a diminuição na transmitância normalizada observada na curva de VZ corresponde a um processo de absorção saturada reversa, devido a absorção linear envolvendo níveis doadores de elétrons localizados logo abaixo da banda de condução do ZnO, que serão discutidos em detalhes na próxima seção. Para excitações em 730 nm e 820 nm, abaixo do *bandgap* do ZnO, a diminuição na transmitância normalizada no ponto focal (z = 0) indica um processo de absorção de dois e três fótons, respectivamente. Através do ajuste das curvas experimentais de VZ, foram determinados os coeficientes de absorção de dois e três fótons.

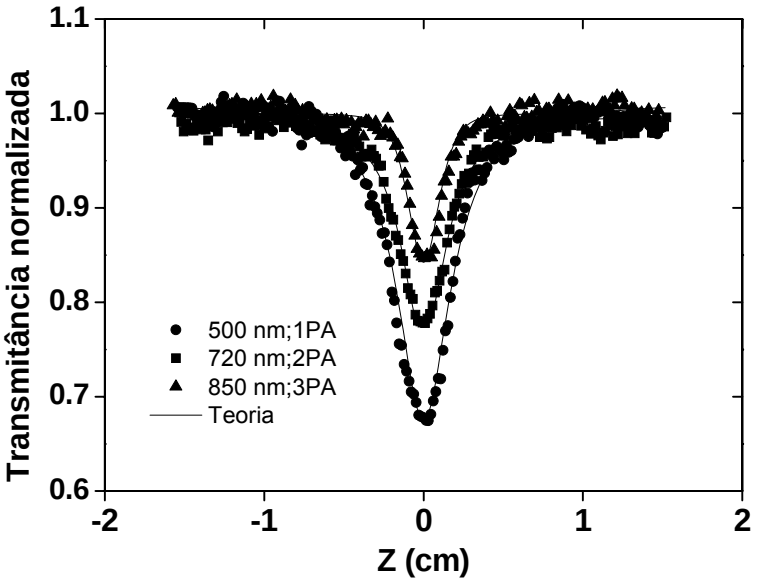

Figura A1 – Curvas de VZ na configuração de fenda aberta em 500 nm (● - 15 GW/cm^2), 730 nm (■ - 40 GW/cm^2), e 820 nm (▲-120 GW/cm^2) com os respectivos ajustes teóricos de A1F, A2F e A3F.

A Fig. A2a e A2b, respectivamente, mostram os coeficientes de absorção de dois (β) e três fótons (γ) em função da razão entre a energia do fóton de excitação e da energia do *bandgap* do ZnO a temperatura ambiente. A faixa do comprimento de onda de excitação mostrada na Fig. 2 para os espectros de A2F e A3F vai de 550 nm à 980 nm.

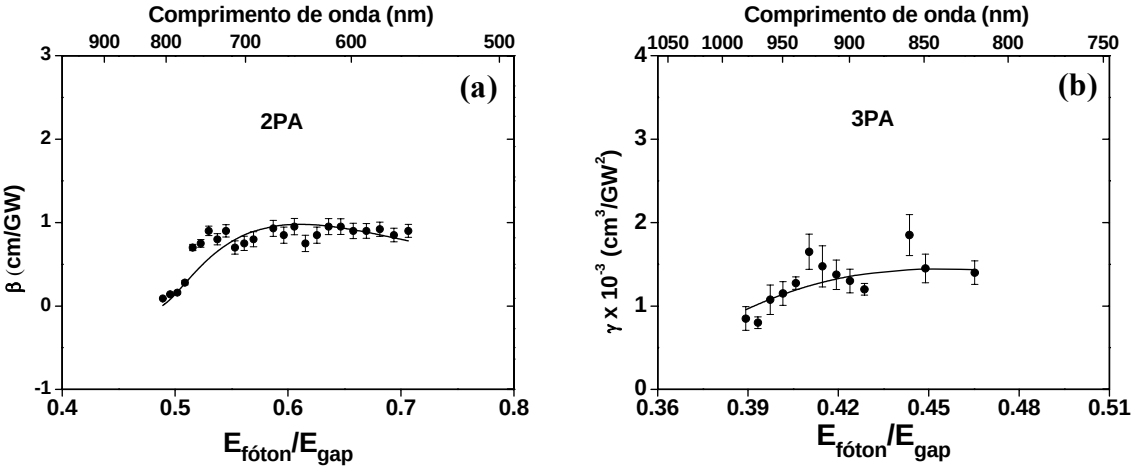

Figura A2 – Coeficientes de absorção de dois fótons (a) e três fótons (b) em função da $E_{fóton}/E_{gap}$. As linhas sólidas representam os ajustes teóricos obtidos através da teoria desenvolvida por Brandi e Araujo (15).

Cada valor do coeficiente de absorção multi-fótons mostrado na Fig. 2 é obtido do ajuste das medidas de VZ realizadas para um comprimento de onda em particular (Fig. 1). A linha sólida na Fig. A2a e A2b são ajustes teóricos determinados através do modelo do coeficiente de absorção não-linear descrito por Brandy and Araujo (15). Para este ajuste foi utilizado parâmetros característicos de semicondutores como: massa efetiva da banda de condução, massa efetiva reduzida, índice de refração e *band gap* óptico do ZnO, obtidos da literatura (10). A teoria desvia suavemente das medidas experimentais dos coeficientes de absorção de dois e três fótons quando a razão $E_{fóton}/E_{gap}$ aumenta acima do valor de 0,71 eV e 0,46 eV, respectivamente. Tal desvio é devido a uma mistura de processos não-lineares presente nesta região, a qual não é predita pelo modelo teórico.

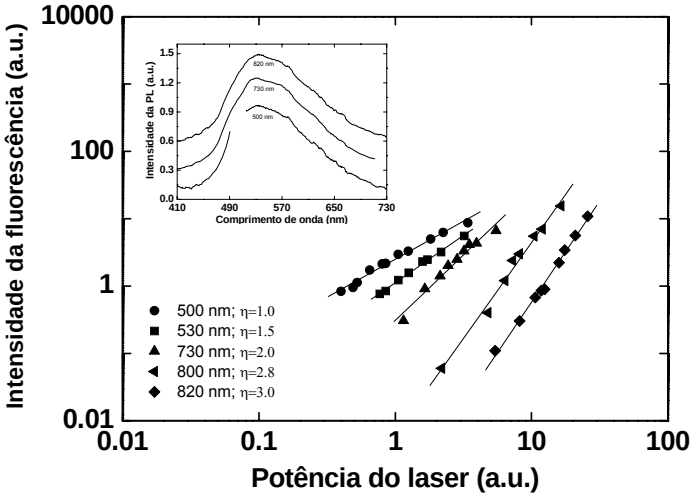

Figura A3 – Medidas da intensidade de fotoluminescência em função da intensidade de excitação para cinco diferentes comprimentos de onda: 500, 530, 720, 800 e 820 nm, com inclinações de 1,0; 1,5; 2,0; 2,8 e 3,0, respectivamente.

A Fig. A3 mostra o gráfico na escala log-log da intensidade da fotoluminescência do ZnO (fluorescência verde proveniente das vacâncias de oxigênio) em função da intensidade de excitação para vários comprimentos de onda, nomeadamente: 500 nm, 530 nm, 730 nm, 800 nm e 820 nm. É bem conhecido da literatura que a inclinação derivada do ajuste linear da intensidade de fotoluminescência em função da intensidade de excitação, é um indicativo do mecanismo do processo de absorção do material (16). Foi encontrado que para o ZnO, no comprimento de onda de 500 nm, uma inclinação em torno de 1, indicando um mecanismo de um único fóton. Similarmente, foi obtida uma inclinação de 2,0 em 730 nm, indicando um processo de A2F e uma inclinação de 3,0 para o comprimento de onda de excitação em 820 nm, indicando um processo de absorção simultânea de três fótons. As inclinações em 530 e 800 nm são, respectivamente, 1,5 e 2,8, indicando uma mistura do processo de um e dois fótons; e de dois e três fótons.

As inserções na Fig. A3 mostram o espectro de fotoluminescência do ZnO para três distintos comprimentos de onda. Não foi observada qualquer mudança na posição do pico da fotoluminescência para o intervalo intensidades de excitações utilizadas, considerando nosso erro experimental.

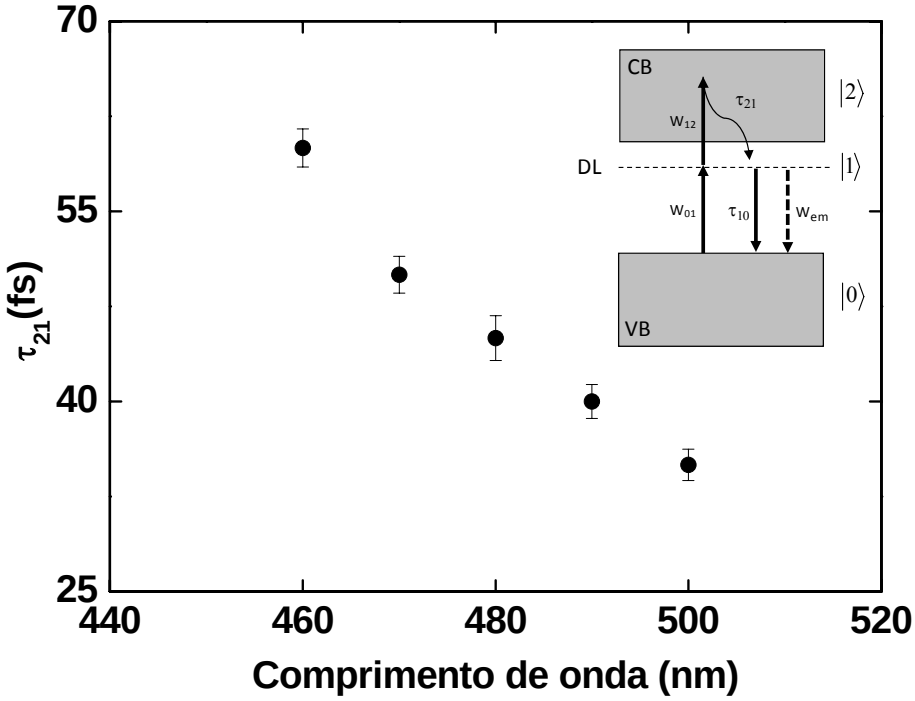

Figura A4 – Tempo de relaxação do estado excitado em função do comprimento de onda de excitação. A inserção mostra o diagrama de energia usado para modelar o efeito de absorção saturada reversa.

A.4 – DISCUSSÕES

O espectro de absorção linear do ZnO revela uma alta absorção em um pequeno intervalo de comprimento de onda (abaixo de 400 nm) quando a energia do fóton é maior que o *band gap*. Absorções lineares residuais são observadas entre 400 a 520 nm devido a níveis de energia localizados logo abaixo da banda de condução, atribuído a vacâncias de oxigênio (17, 18).

Quando consideramos o que acontece com a absorção do ZnO em intensidades de excitação elevadas (GW/cm^2), verificamos que próximo a 460 nm, a absorção de um único fóton observada depende da fluência de excitação (fluências utilizadas neste trabalho: 0,8 -2.1 mJ/cm^2). Tal absorção não-linear está relacionada com a população da banda de condução (19). Para compreender melhor a dependência da intensidade observada nas medidas de VZ entre 460-500 nm, modelamos o semicondutor ZnO com um diagrama de três níveis de energia mostrado na inserção da Fig. A4. Neste diagrama é representada a banda de valência (VB), $|0\rangle$, níveis doadores localizados (DL), $|1\rangle$, e a banda de condução, $|2\rangle$. Na temperatura ambiente, certa população dos elétrons proveniente dos níveis doadores (DL) são termicamente excitados para a banda de condução. No entanto, alguns estados do DL estão vazios e, portanto, os elétrons da banda de valência podem ser excitados para este nível. Neste caso, os elétrons do nível DL podem ser re-excitados para a banda de condução por um processo conhecido por *stepwise two-photon absorption* (absorção de um fóton da VB para o nível DL e de outro fóton do nível DL para a CB), uma vez que a duração do pulso é muito menor que o tempo de vida dos níveis doadores. Para descrever a dinâmica da população em cada estado eletrônico, usamos o modelo de equações de taxa descrito por:

$$\frac{dn_0}{dt} = -w_{01}n_0 + w_{em}n_1 + \frac{n_1}{\tau_{10}}, \tag{A.1}$$

$$\frac{dn_1}{dt} = +w_{01}n_0 - w_{em}n_1 - w_{12}n_1 - \frac{n_1}{\tau_{10}} + \frac{n_2}{\tau_{21}}, \tag{A.2}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = +w_{12}n_1 - \frac{n_2}{\tau_{21}}, \tag{A.3}$$

em que n_i representa a fração da população dos estados com, $n_0 + n_1 + n_2 = 1$. O parâmetro $w_{01} = \sigma_{01}I(t)/h\nu$ e $w_{12} = \sigma_{12}I(t)/h\nu$ são as taxas de transições por um fóton, com σ_{01} e σ_{12} sendo a seção de choque do estado fundamental e excitado, respectivamente. Assim, $w_{em} = \sigma_{em}I(t)/h\nu$ é a taxa da emissão estimulada com σ_{em} sendo a seção de choque de emissão estimulada que tem a mesma ordem de magnitude que a do estado fundamental ($\sigma_{em} \approx \sigma_{01}$). O conjunto de equações diferenciais acopladas são numericamente resolvidas, utilizando um perfil temporal gaussiano do pulso laser. A dependência temporal do coeficiente de absorção durante a excitação é dada por:.

$$\alpha(t) = N\left\{n_0(t)\sigma_{01} + n_1(t)\sigma_{12}\right\}, \tag{A.4}$$

em que N é a concentração de estados doadores vazios no ZnO (estimado ser da ordem de 1×10^{17} cm^{-3}). Assim, a transmitância pode ser calculada integrando a lei de Beer, $dI/dz = -\alpha(t)I(t)$, sobre a espessura da amostra e sobre a largura temporal do pulso laser ($t = -\infty$ à $+\infty$). O coeficiente de absorção, α_{01}, é obtido do espectro de absorção linear e é diretamente relacionado com a seção de choque de absorção do estado fundamental por $\sigma_{01} = \alpha_{01}/N$.

Ajustando os dados de VZ no regime de 460 a 500 nm com o modelo de equações de taxa, foi obtido σ_{12}= (14±2) x10^{-16} cm^2. Tal valor é cerca de 100 vezes maior que a seção de choque do estado fundamental na mesma região (σ_{01}= 9.5 x10^{-18} cm^2 em 500 nm e σ_{01}= 22.5 x10^{-18} cm^2 em 460 nm), gerando o efeito de absorção satura reversa. Este resultado sugere o semicondutor ZnO como um promissor candidato para aplicações envolvendo limitação de potência óptica na região do azul e ultravioleta (19, 20).

A dinâmica do estado excitado dentro da banda de condução tem uma constante de tempo da ordem de dezenas de femtossegundos e os resultados são mostrados em função do comprimento de onda de excitação na Fig. A4. Os resultados sugerem que o tempo de relaxação para os níveis doadores aumenta quando a diferença de energia entre os estados de impureza excitados e o fundo da banda de condução diminui.

Esta diferença de energia está associada com a distribuição da densidade de estados eletrônicos entre o mínimo da banda de condução e o estado doador (DL) abaixo da banda de

condução (21). O valor obtido para o tempo de relaxação do estado excitado (τ_{10}) foi de 2.8 ns, consistente com os resultados publicados na literatura (22).

Para investigar os mecanismos de absorção não-linear, medidas de VZ usando comprimentos de onda de excitação mais longos foram realizadas. Para os comprimentos de onda de excitação entre 540 a 760 nm ($E_{fóton}/E_{gap}$ entre 0,5 a 0,71), é observado na Fig. A2a, que o modelo teórico se ajusta muito bem aos dados experimentais. Próximo ao valor de $E_{fóton}/E_{gap}$ = 0,70, contudo, a teoria para o modelo de A2F desvia dos dados experimentais. Este efeito deve-se a presença de uma mistura de mecanismos de absorção nessa região, ou seja, ambos, absorção de um e dois fótons estão presentes no material devido a proximidade com a banda de absorção linear. Foi verificado que o valor de $E_{fóton}/E_{gap}$ = 0,71 demarca o limite no qual a absorção no ZnO é baseada na absorção de um versus absorção de dois fótons.

Para comprimentos de onda entre 820 e 980 nm ($E_{fóton}/E_{gap}$ entre 0,39-0,46), observamos que o ajuste utilizando o processo de A2F não é mais apropriado para as curvas de VZ. Neste sentido, usamos o ajuste de A3F para as medidas de VZ e mostramos na Fig. 2b o coeficiente de absorção de três fótons em função da $E_{fóton}/E_{gap}$. O modelo teórico está em boa concordância com os dados experimentais para $E_{fóton}/E_{gap}$ = 0,46, onde o ajuste de absorção de três fótons não está longe o suficiente para descrever os dados. O problema é que próximo a $E_{fóton}/E_{gap}$ = 0,46, há uma mistura de absorção de dois e três fótons. É importante mencionar que no ajuste teórico de Brandy e Araujo (15), representado pela linha sólida na Fig. A2b, a massa efetiva da banda de condução, a massa efetiva reduzida e o índice de refração do ZnO usados, são àqueles reportados na Ref. (9).

Os coeficientes de A2F foram determinados em boa concordância com os dados reportados na ref. (9). Contudo, os dados de A3F é cerca de quatro vezes menor que a reportada no mesmo trabalho, porque em nossos resultados não há contribuições espúrias provenientes de efeitos térmicos desde que usamos baixa taxa de repetição (1KHz contra 86 MHz).

Para confirmar os diferentes processos observados bem como a mistura dos mesmos ao longo dos espectros não-lineares, realizamos medidas de fotoluminescência (PL). Como observado na Fig. A3, os dados da intensidade da PL em função da intensidade de excitação estão em boa concordância com resultados publicados anteriormente na literatura e os resultados de VZ obtidos neste trabalho. Há também outros trabalhos que reportam processos de absorção de multi-fótons em regiões suavemente distintas daquelas observadas aqui,

provavelmente devido a diferença na qualidade da amostra bem como as distintas intensidades utilizadas.

Wang et. al. (18) atribuiu que a mistura de absorção de dois e três fótons observada em 800 nm, resulta da absorção de dois fótons seguida por absorção de um fóton adicional. Em nossos resultados, o mecanismo predominante observado nas medidas de VZ e fotoluminescência, no intervalo espectral 820-980 nm, é um mecanismo de três fótons. Contudo, nossas medidas não confirmam e nem excluem o potencial processo de *stepwise three-photon absorption* devido a presença de impurezas no ZnO. No entanto, a probabilidade de tal evento ocorrer é muito menor que a absorção simultânea de três fótons porque a concentração de níveis doadores é muito baixa.

A5 – CONCLUSÃO

Neste trabalho, demonstramos que sob excitação de femtossegundos, o semicondutor ZnO apresenta distintos processos de absorção não-lineares, dependendo do comprimento de onda de excitação. Absorções simultâneas de dois e três fótons foram observadas no intervalo de 540-760 nm e 820-980 nm, respectivamente. O processo de absorção de multi-fótons foi modelado através da teoria desenvolvida por Brandy e Araujo (15), a qual descreveu corretamente os resultados experimentais. Na região de 460-500 nm foi observado o processo de absorção satura reversa devido a excitação de um fóton para os níveis doadores atribuído as vacâncias de oxigênio. Tal processo foi descrito usando um diagrama de três níveis de energia e modelado usando as equações de taxa. Para excitações em torno de 530 nm foi observada uma mistura de um e de dois fótons, enquanto que em 800 nm observou-se uma mistura de dois e de três fótons. Tais misturas de processos não-lineares foram corroboradas pelas medidas de fotoluminescência.

REFERÊNCIAS

1 KLINGSHIRN, C.; HAUSCHILD, R.; PRILLER, H.; ZELLER, J.; DECKER, M.; KALT, H. ZnO rediscovered - once again!? *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, v. 231, p. 277-293, 2006.

2 LOOK, D. C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 80, n.1-3, p. 383-387, 2001.

3 YOSHIKAWA, H.; ADACHI, S. Optical constants of ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, v. 36, n.10, p. 6237-6243, 1997.

4 BORCHERS, C.; MULLER, S.; STICHTENOTH, D.; SCHWEN, D.; RONNING, C. Catalyst-nanostructure interaction in the growth of 1-D ZnO nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n.4, p. 1656-1660, 2006.

5 HUANG, Y.; DUAN, X. F.; LIEBER, C. M. Nanowires for integrated multicolor nanophotonics. *Small*, v. 1, n.1, p. 142-147, 2005.

6 YAN, R. X.; GARGAS, D.; YANG, P. D. Nanowire photonics. *Nature Photonics*, v. 3, n.10, p. 569-576, 2009.

7 DAI, D. C.; XU, S. J.; SHI, S. L.; XIE, M. H.; CHE, C. M. Efficient multiphoton-absorption-induced luminescence in single-crystalline ZnO at room temperature. *Optics Letters*, v. 30, n.24, p. 3377-3379, 2005.

8 DONG, Z. W.; ZHANG, C. F.; YOU, G. J.; QIU, X. Q.; LIU, K. J.; YAN, Y. L.; QIAN, S. X. Multi-photon excitation UV emission by femtosecond pulses and nonlinearity in ZnO single crystal. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 19, n.21,p. 1, 2007.

9 HE, J.; QU, Y. L.; LI, H. P.; MI, J.; JI, W. Three-photon absorption in ZnO and ZnS crystals. *Optics Express*, v. 13, n.23, p. 9235-9247, 2005.

10 YOSHINO, F.; POLYAKOV, S.; LIU, M. G.; STEGEMAN, G. Observation of three-photon enhanced four-photon absorption. *Physical Review Letters*, v. 91, n.6, p.63902, 2003.

11 ZHANG, X. J.; JI, W.; TANG, S. H. Determination of optical nonlinearities and carrier lifetime in ZnO. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, v. 14, n.8, p. 1951-1955, 1997.

12 DE BONI, L.; ANDRADE, A. A.; CORREA, D. S.; BALOGH, D. T.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R. Nonlinear absorption spectrum in MEH-PPV/chloroform solution: a competition between two-photon and saturated absorption processes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n.17, p. 5221-5224, 2004.

13 SRIKANT, V.; CLARKE, D. R. On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, v. 83, n.10, p. 5447-5451, 1998.

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

15 BRANDI, H. S.; DEARAUJO, C. B. Multiphoton Absorption-coefficients in solids - a universal curve. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, v. 16, n.30, p. 5929-5936, 1983.

16 CHIN, R. P.; SHEN, Y. R.; PETROVAKOCH, V. Photoluminescence from porous silicon by infrared multiphoton excitation. *Science*, v. 270, n.5237, p. 776-778, 1995.

17 JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*, v. 87, n.12, p.122102, 2005.

18 WANG, X. S.; QIU, J. R.; SONG, J.; XU, J.; LIAO, Y.; SUN, H. Y.; CHENG, Y.; XU, Z. Z. Upconversion luminescence and optical power limiting effect based on two- and three-photon absorption processes of ZnO crystal. *Optics Communications*, v. 280, n.1, p. 197-201, 2007.

19 VANSTRYLAND, E. W.; WU, Y. Y.; HAGAN, D. J.; SOILEAU, M. J.; MANSOUR, K. optical limiting with semiconductors. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, v. 5, n.9, p. 1980-1989, 1988.

20 IRIMPAN, L.; DEEPTHY, A.; KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Nonlinear optical characteristics of self-assembled films of ZnO. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, v. 90, n.3-4, p. 547-556, 2008.

21 TISDALE, W. A.; MUNTWILER, M.; NORRIS, D. J.; AYDIL, E. S.; ZHU, X. Y. Electron dynamics at the ZnO (10(1)over-bar0) surface. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n.37, p. 14682-14692, 2008.

22 HOFMANN, D. M.; PFISTERER, D.; SANN, J.; MEYER, B. K.; TENA-ZAERA, R.; MUNOZ-SANJOSE, V.; FRANK, T.; PENSL, G. Properties of the oxygen vacancy in ZnO. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v. 88, n.1, p. 147-151, 2007.

APÊNDICE B – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

B.1 – Artigos publicados em revistas indexadas

- **VIVAS, M. G.**, SILVA, D. L., ZALESNY, R., BARTKOWIAK, W., MENDONCA, C. Two-photon absorption spectra of carotenoids compounds. *Journal of Applied Physics*, v.109, n.10, p.103529, 2011.

- FERREIRA, P. H. D., **VIVAS, M. G.,** SILVA, D. L., MISOGUTI, L., FENG, K., XIU BU, MENDONCA, C. R. Nonlinear spectrum effect on the coherent control of molecular systems. *Optics Communications*, v.284, n.13, p.3433, 2011.

- **VIVAS, M. G.,** SILVA, D. L., MISOGUTI, L., ZALESNY, R., BARTKOWIAK, W., MENDONCA, C. R. Degenerate two-photon absorption in all-trans retinal: Nonlinear spectrum and theoretical calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.114, n.10, p.3466 - 3470, 2010.

- **VIVAS, M. G.,** SHIH, T., VOSS, T., MAZUR, E., MENDONCA, C. R. Nonlinear spectra of ZnO: reverse saturable, two- and three-photon absorption. *Optics Express*, v.18, n.9, p.9628, 2010.

B.2 – Artigos submetidos e em fase de redação

- **VIVAS, M. G.,** PIOVESAN, E., SILVA, D. L., COPPER, T. M., DE BONI, L., MENDONCA, C. R., Broadband three-photon absorption spectra of platinum acetylide complexes. *Optics Materials Express (submetido)*, 2011.

- **VIVAS, M. G.,** NOGUEIRA, S. L., SILVA, H. S., NETO, N. M. B., MARLETTA, A., SEREIN-SPIRAU, F., LÈRE-PORTE, J., JORROSSON, 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 (submetido)*, 2011.

- **VIVAS, M. G.,** SILVA, D. L., ZALESNY, R., BARTKOWIAK, W., DE BONI, L., MENDONCA, C. Experimental and theoretical study of the two-photon absorption properties of chiral molecules. *(fase de redação)*, 2011.

- **VIVAS, M. G.**, DE BONI, L., MENDONCA, C. Femtosecond optical power limiting properties based two- and three-photon absorption of platinum acetylide complexes *(fase de redação)*, 2011.

B.3 – Trabalhos apresentados em congressos

- VIVAS, M. G.; SILVA, D.L.; DE BONI, L.; MENDONCA, C. R., Degenerate two- and three-photon absorption spectra and optical power-limiting properties in femtosecond regime of platinum acetylide complexes . In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA,34, 2011,Foz do Iguaçu.**Resumo**... Foz do Iguaçu – PR:ENFMC,2011.

- VIVAS, M. G.; DE BONI, L.; MENDONCA, C. R., Polarization-dependent two-photon absorption of π-conjugated molecules. In: FRONTIERS IN OPTICS,10, 2010, Rochester. **Expanded Abstracts**… Rochester – USA.FIO,2010.

- VIVAS, M. G.; MENDONCA, C. R.. Temperature dependence of the two-photon absorption of carotenoids. In: LATIN AMERICAN OPTICS AND PHOTONICS CONFERENCE,1, 2010, Recife. **Expanded Abstracts** … Recife - PE. LAOP,2010.

- VIVAS, M. G.; SILVA, D. L.; ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; MENDONCA, C. R., Two-photon absorption cross-section spectra of carotenoids compounds. In: INTERNATIONAL LASER PHYSICS WORKSHOP,19, 2010, Foz do Iguaçu. **Abstracts** .... Foz do Iguaçu – PR,ILPW,2010.

- VIVAS, M. G.; FERREIRA, P. H. D.; MENDONCA, C. R., Two-photon absorption cross-section in Y-shaped molecules. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 33, 2010, Águas de Lindóia. **Resumo**... Águas de Lindóia - SP. ENFMC,2010.

- VIVAS, M. G.; SHIH; T.; MAZUR, E.; VOSS, T. ; MENDONCA, C. R., Two- and three-photon absorption spectra of ZnO. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY, 2009, Boston. **Abstracts**…Boston – EUA.MRS,2009.

- VIVAS, M. G.; SILVA, D. L.; MENDONCA, C. R., Investigation of the Degenerate Two-Photon Absorption Cross-Section in all-trans Retinal: Nonlinear Spectrum and Molecular Structure. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, 2009, Rio de Janeiro . **Expanded Abstracts** … Rio de Janeiro – RJ. ICAM,2009.

- VIVAS, M. G.; CORSI, W.; MENDONCA, C. R., Two-photon absorption spectra of all-trans retinal. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 32, 2009, Águas de Lindóia. **Resumo**... Águas de Lindóia – SP. ENFMC,2009.

- VIVAS, M. G.; SHIH; T.; MAZUR, E.; VOSS, T.; MENDONCA, C. R., Multiphoton absorption spectra of ZnO. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 32, 2009, Águas de Lindóia. **Resumo**... Águas de Lindóia – SP. ENFMC,2009.