**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Fernando Gotardo

**Derivados de chalconas e azometinas: um estudo das
hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem**

São Carlos

2018

Fernando Gotardo

**Derivados de chalconas e azometinas: um estudo das
hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem**

Dissertação 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 Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Leonardo De Boni

Versão corrigida
(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2018

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.

Gotardo, Fernando

Derivados de chalconas e azometinas: um estudo das hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem / Fernando Gotardo; orientador Leonardo De Boni - versão corrigida -- São Carlos, 2018.

107 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2018.

1. Hiper-Rayleigh. 2. Varredura-z. 3. Óptica não linear. 4. Chalconas. 5. Azometinas. I. De Boni, Leonardo, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer minha família por me apoiar tanto economicamente quanto psicologicamente nessa tarefa de seguir uma carreira científica, mesmo após eu comentar que iria fazer uma graduação em física.

Agradeço ao meu orientador professor Dr. Leonardo de Boni por me aconselhar em momentos difíceis, profissionalmente e pessoalmente, e estar sempre disponível para esclarecer dúvidas e disposto para me ensinar qualquer assunto científico.

Agradeço também aos meus colegas de sala, Dr. Gustavo Almeida, Dr. Jonathas Siqueira, Dr. Adriano Otuka, Flávio Pinto, Lucas Sciuti, pela amizade e pelas conversas e discussões sobre os mais variados assuntos que nos ajudam a desenvolver como cidadão e também como cientista.

Agradeço ao mestre Leandro (Link) Zucolotto por me auxiliar no laboratório e pela amizade ao longo deste projeto de pesquisa. Também agradeço ao Dr. Ruben Dario Fonseca Rodriguez por me acompanhar no laboratório e por me ensinar novas técnicas experimentais e como otimizar o tempo de pesquisa.

Agradeço também aos professores Dr. Cleber Mendonça e Dr. Lino Misoguti e todos os integrantes (que são muitos e não vou colocar todos os nomes aqui) pelas conversas, discussões científicas e dicas durante apresentações para o grupo de fotônica do IFSC.

Agradeço aos técnicos de laboratório André Romero e Dr. Marcos Cardozo por me auxiliar sempre que tinha dificuldades com equipamentos do laboratório. Também agradeço ao secretário Daniel Foschini Pereira pelas conversas e disponibilidade para me ajudar em questões burocráticas.

Por último, mas muito especial, quero agradecer a minha namorada Fernanda Lenita por conselhos, conversas, por me acompanhar nesse caminho árduo que é a ciência, pelos momentos de alegria que me trouxe e também pelas brigas de casal (pois ajudam a amadurecer) e por ser a pessoa maravilhosa que é.

Mutcho obrigado a todos!

*“O estudo, a busca da verdade e da beleza são domínios
em que nos é consentido sermos crianças por toda a vida.”*

Albert Einstein

RESUMO

GOTARDO, F. **Derivados de chalconas e azometinas: um estudo das hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem**. 2018. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

A utilização de laser para estudo, análise e caracterização de materiais é de imensa importância no desenvolvimento e progresso da ciência e tecnologia, melhorando ciclicamente a área de ótica não linear (ONL). Estudos do comportamento de compostos orgânicos cujas estruturas são π conjugadas mostram sua ampla aplicabilidade em dispositivos eletrônicos e na área medicinal. A adição de grupos laterais doadores ou aceitadores de elétrons têm a capacidade de aumentar os efeitos ópticos não lineares nestes compostos, otimizando suas propriedades. Nesta dissertação de mestrado, foram realizados estudos em compostos orgânicos focados em suas características ópticas não lineares. Nove derivados de chalconas e quatro derivados de azometinas foram analisadas através da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS) e da técnica de varredura-z, cujos efeitos ópticos não lineares observados correspondem à segunda e terceira ordem da polarizabilidade, respectivamente. Com o espalhamento hiper-Rayleigh, foram determinadas a primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} cujo valor mais alto foi $24 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ para as chalconas e $273 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ para as azometinas. A técnica de varredura-z foi utilizada para determinar o espectro da seção de choque de absorção de dois fótons (σ_{2PA}) cujos valores de pico das moléculas derivadas de chalconas são de aproximadamente 15 GM e algumas apresentaram estados excitados que são permitidos apenas por absorção de dois fótons. Duas das moléculas derivadas de azometinas apresentaram valores de pico da ordem de 12 GM, uma não apresentou absorção de dois fótons e uma apresentou valor de pico de 55 GM. Além disso, foi utilizado o método de Soma-Sobre-Estados (SOS - do inglês *Sum-Over-States*) para determinar os momentos de dipolo de transição e diferença de momentos de dipolo permanente de todos os derivados.

Palavras-chave: Hiper-Rayleigh. Varredura-z. Óptica não linear. Chalconas. Azometinas.

ABSTRACT

GOTARDO, F. **Chalcones and Azomethynes derivatives: a study of the first and second hiperpolarizabilities**. 2018. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

The use of lasers for study, analyses and characterization of materials are of great importance for progress and development of science and technology, improving in a cyclic way the nonlinear optics area (NLO). Studies of the behave of π -conjugated organic compounds show its wide applicability in electronic devices and in the medicinal area. Adding electron donor or acceptor lateral groups to these compounds may alter its nonlinear optical effects, optimizing its properties. In this Master dissertation, studies on organic compounds focused in its nonlinear optical characteristics were realized. Nine chalcone derivatives and four azomethines derivatives were analyzed using the Hyper-Rayleigh Scattering technique (HRS) and Z-Scan technique, by which the nonlinear optical effects observed corresponds to the second and third order of the polarizabilities, respectively. With the HRS the first hyperpolarizability β_{HRS} was determined, which the highest values was of $24 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ for the chalcones, and $273 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ for the azomethines. The Z-Scan technique was utilized for determining the two-photon cross-section σ_{2PA} which peak values of the chalcone derivatives were of approximately 15 GM and some of them presented excited states that are only allowed by two-photon absorption. Two of the azomethines derivatives molecules presented peak values of the order of 12 GM, one of them did not present two-photon absorption, and one presented peak value of 55 GM. Furthermore, the Sum-Over-States (SOS) method was used to determine the transition dipole momentums and the difference of permanent dipole momentum of all of the derivatives.

Keywords: Hyper-Rayleigh. Z-Scan. Nonlinear optics. Chalcones. Azometines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Base molecular da chalcona.	24
Figura 2 – Reação de formação de uma molécula de azometina.	25
Figura 3 – (a) Representação de um processo de geração de segundo harmônico em um material com $\chi^{(2)}$. (b) representação em termos de níveis de energia do processo de geração de segundo harmônico.	31
Figura 4 – Diagrama exemplificando geração de segundo harmônico a) Perturbação de um material para um nível virtual através da incidência simultânea de dois fótons. b) Geração do segundo harmônico através da aniquilação direta do nível virtual.	33
Figura 5 – Ilustração da geometria de observação do espalhamento Hiper-Rayleigh gerado em um material.	34
Figura 6 – Diagrama de energia representando a mudança de estados de energia induzida pela absorção de dois fótons.	37
Figura 7 – Diagrama de absorção de dois fótons com níveis de energia intermediários.	38
Figura 8 – Diagrama de engrandecimento ressonante com níveis de energia reais, virtuais e intermediários.	44
Figura 9 – Ilustração de uma ligação C=C.	45
Figura 10 – Estrutura conjugada com alternância de ligações simples, duplas e/ou triplas.	46
Figura 11 – Ilustração do espalhamento hiper-Rayleigh (em verde) em uma amostra fictícia devido a incidência de um laser intenso focalizado.	50
Figura 12 – Distribuição de intensidade do laser de Nd:YAG com trem de pulsos usado nesse trabalho.	50
Figura 13 – Estrutura molecular da para-nitroanilina.	52
Figura 14 – Dependência da intensidade do sinal de HRS $I(2\omega)$ em função da intensidade $I(\omega)$ para a) pNA e b) um dos derivados de azometina.	53
Figura 15 – $I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função da concentração para o pNA (quadrados) e um derivado de azometina (círculos).	53
Figura 16 – Esquema do aparato experimental da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh.	54
Figura 17 – Diagrama da varredura-z simulando a região de focalização e o movimento da amostra ao longo da região focal. Abaixo é apresentado um resultado típico de absorção não linear em que a transmissão de luz diminui na região focal para um efeito de absorção de dois fótons.	56
Figura 18 – Aparato experimental da técnica de z-scan absorciva.	57

Figura 19 – Dados experimentais de Transmitância Normalizada em função da posição da amostra Z (símbolos) para diferentes comprimentos de onda. Em a) para uma molécula derivada de chalcona, e em b) para uma molécula derivada de azometina. As linhas sólidas representam os ajustes teóricos.	59
Figura 20 – Espectros de a) absorção linear (linha sólida) e b) absorção de dois fótons (quadrados), de uma amostra fictícia.	60
Figura 21 – Método de SOS empregado na simulação da seção de choque de absorção de dois fótons de uma amostra fictícia.	61
Figura 22 – Representação dos principais termos da equação 2.48 que somados determinam o ajuste dos espectros experimentais de absorção de dois fótons através da aplicação do método de SOS.	61
Figura 23 – Estruturas moleculares das moléculas derivadas de chalconas.	65
Figura 24 – Espectros de absorção linear das moléculas derivadas de chalconas.	67
Figura 25 – Estruturas moleculares das moléculas derivadas de azometina.	69
Figura 26 – Estrutura molecular das moléculas derivadas de azometina.	70
Figura 27 – Representação dos valores da primeira hiperpolarizabilidade β das amostras derivadas de chalconas.	72
Figura 28 – Representação ilustrativa dos momentos de dipolo elétrico relacionados com a primeira hiperpolarizabilidade β das amostras derivadas de chalconas.	73
Figura 29 – Representação ilustrativa da polarização das amostras derivadas de chalconas.	74
Figura 30 – Seções de choque de 2PA experimentais das amostras <i>Ch-1</i> e <i>Ch-2</i> (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.	76
Figura 31 – Seções de choque de 2PA experimentais das amostras <i>Ch-3</i> e <i>Ch-4</i> (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.	77
Figura 32 – Seções de choque de 2PA experimentais das amostras <i>Ch-5</i> e <i>Ch-6</i> (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.	79
Figura 33 – Seções de choque de 2PA experimentais da amostra <i>Ch-7</i> (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.	79

Figura 34 – Seções de choque de 2PA experimentais da amostra <i>Ch-8</i> (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.	80
Figura 35 – Seções de choque de 2PA experimentais da amostra <i>Ch-9</i> (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.	81
Figura 36 – Gráfico do máximo da seção de choque 2PA da banda mais energética ($2PA^+$) e banda menos energética ($2PA^-$) relacionada com β	83
Figura 37 – Representação ilustrativa do comprimento de conjugação para um elétron na estrutura da amostra derivada de chalcona com bromo.	83
Figura 38 – Gráfico da primeira hiperpolarizabilidade β e do máximo da seção de choque de 2PA da banda menos energética ($2PA^-$) e em função de $\Delta\mu_{01}$	84
Figura 39 – Representação dos valores da primeira hiperpolarizabilidade β das amostras derivadas de azometinas.	85
Figura 40 – Espectros das seções de choque de 2PA experimentais das amostras derivadas de azometinas (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada em azul representa o espectro de absorção linear.	87
Figura 41 – Efetividade em doar ou aceitar cargas de alguns grupos laterais.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Momentos de dipolo de transição μ_{01} (em Debye) das moléculas derivadas de chalconas.	68
Tabela 2 – Momentos de dipolo de transição μ_{01} (em Debye) das moléculas derivadas de azometinas.	69
Tabela 3 – Momentos de dipolo (em Debye) obtidos dos ajustes de SOS das moléculas derivadas de chalconas.	82
Tabela 4 – Momentos de dipolo (em Debye) obtidos dos ajustes de SOS das moléculas derivadas de azometinas.	88
Tabela 5 – Nomenclatura científica segundo regras determinadas pela IUPAC. . .	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SOS	Soma sobre estados, do inglês Sum Over States
HRS	Espalhamento hiper-Rayleigh, do inglês Hyper-Rayleigh Scattering
2PA	Absorção de dois fótons, do inglês Two Photon Absorption
1PA	Absorção de um fóton, do inglês One Photon Absorption
Z-Scan	Varredura-z

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda eletromagnética
c	Velocidade da luz no vácuo
$\hbar$	Constante de Planck dividido por 2π
ω	Frequência angular da onda eletromagnética

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Chalconas	24
1.2	Azometinas	25
1.3	Objetivo	26
1.4	Estrutura	27
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	29
2.1	Óptica não linear	29
2.2	Interação luz - matéria	29
2.3	Espalhamento incoerente da luz	32
2.4	Absorção de dois fótons	35
2.4.1	Introdução	35
2.4.2	Seção de choque de Absorção de dois fótons - Modelo de soma de estados	37
2.5	Regra de seleção	42
2.6	Engrandecimento ressonante	43
2.7	Não linearidades ópticas em compostos orgânicos	45
2.7.1	Introdução	45
2.7.2	Grupo de doadores e aceptadores de elétrons	46
3	METODOLOGIA	49
3.1	Introdução	49
3.2	Espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos	49
3.3	Técnica de varredura-z	56
4	COMPOSTOS ORGÂNICOS: DERIVADOS DE CHALCONAS E DERIVADOS DE AZOMETINAS	63
4.1	Introdução	63
4.2	Estrutura molecular e espectroscopia óptica linear	63
4.3	Derivados de chalconas	64
4.4	Moléculas derivadas de azometinas	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1	Introdução	71
5.2	Derivados de chalconas	71
5.2.1	Introdução	71
5.2.2	Espalhamento hiper-Rayleigh	71
5.2.3	Seção de choque de absorção de dois fótons	75

5.2.4	Considerações parciais	82
5.3	Derivados de azometinas	84
5.3.1	Introdução	84
5.3.2	Espalhamento hiper-Rayleigh	85
5.3.3	Seção de choque de 2PA	86
5.3.4	Considerações parciais	89
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
	REFERÊNCIAS	95
	APÊNDICES	103
	APÊNDICE A – NOMENCLATURA CIENTÍFICA DOS COMPOS- TOS	105
	APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS	107

1 INTRODUÇÃO

Desde 1960, com o advento do laser, a óptica ganhou destaque nos meios acadêmicos, propiciando muitas novas áreas de pesquisa e sendo responsável pela criação de novas tecnologias, e vem mantendo sua proeminência desde então. Uma das áreas em desenvolvimento é a óptica não linear, que só é possível de ser observada quando intensidades de luz bastante altas interagem com um material promovendo fenômenos físicos como, por exemplo, alterações no índice de refração, geração de segundo harmônico óptico, absorção multifotônica, entre outros. Esta forte interação de luz intensa com a matéria foi relatada pela primeira vez em 1961,¹ onde foi observado e divulgado a geração de segundo harmônico em um cristal de quartzo. Além disso, também em 1961, Kaiser e Garrett² observaram outro efeito óptico não linear, a absorção de dois fótons, que já havia sido previsto por Maria Göppert-Mayer³ em 1931. Estes dois experimentos são considerados o marco inicial da óptica não linear, e desde então ela vem sendo desenvolvida num ritmo elevado com aplicações em dispositivos opto-eletrônicos como sensores,⁴ armazenamento de dados,⁵ comunicação óptica,⁶ chaves ópticas,⁷ limitadores ópticos,^{8,9} holografia dinâmica.¹⁰ Encontra-se aplicações também na área da medicina, entre elas têm-se: Terapia fotodinâmica,¹¹ microscopia de fluorescência via dois fótons¹² e micro-fabricação tridimensional.⁷

Ao longo dos anos, muitas técnicas foram criadas e desenvolvidas para verificação e análise dos distintos efeitos ópticos não lineares em materiais que podem ser orgânicos ou inorgânicos. O uso de diferentes técnicas experimentais na óptica não linear vem ajudando os pesquisadores na determinação da potencial aplicabilidade de diferentes materiais para o desenvolvimento de novas tecnologias e para serem utilizados nos exemplos citados no parágrafo anterior. Assim, a realização de estudos de óptica não linear é algo estratégico para o desenvolvimento de novos materiais.

Sendo assim, seguindo o desenvolvimento e estudo de novos materiais com a óptica não linear, neste trabalho será apresentada uma pesquisa aprofundada da absorção de dois fótons e do espalhamento incoerente de segundo harmônico em duas classes distintas de moléculas orgânicas as quais são denominadas como: derivados de chalconas¹³ e derivados de azometinas.¹⁴ Para tal estudo, aplicou-se a técnica de varredura-z, aplicada principalmente para a determinação de absorção de dois fótons (2PA, do inglês *two-photon absorption*)¹⁵ e a técnica espalhamento hiper-Rayleigh (HRS, do inglês *Hyper-Rayleigh Scattering*)¹⁶ para a determinação da potencial geração de segundo harmônico desses materiais orgânicos. A primeira tem como objetivo obter informações a respeito da parte imaginária da terceira ordem da polarização elétrica induzida na amostra a ser analisada, já a última foca na segunda ordem da polarização induzida por campos elétricos intensos. Ambas as técnicas

experimentais foram desenvolvidas no começo da década de 90 e são amplamente usadas até hoje na determinação de tais propriedades ópticas não lineares. Essas serão descritas e apresentadas de forma detalhada no capítulo 3.

A caracterização de materiais ópticos é de grande importância para criação de banco de dados, assim, a *Era da Digital*¹⁷ proporciona uma facilidade no entendimento de fenômenos ópticos não lineares analisando esse banco de dados. Neste trabalho de Mestrado, foram estudadas dois grupos distintos de moléculas orgânicas, derivados de chalconas e derivados de azometinas, em que foram observados que distintos grupos laterais adicionados à estrutura molecular principal alteram as propriedades ópticas da mesma. Por exemplo, com a modificação das estruturas moleculares, espectros de absorção linear e outros parâmetros ópticos lineares, os quais serão descritos no capítulo 4, são fortemente alterados. Além desses efeitos ópticos lineares, os efeitos ópticos não lineares também são fortemente influenciados pelos grupos laterais, os quais possibilitam a alteração espectral e a magnitude do efeito ópticos não linear. Esses efeitos serão descritos ao longo dessa dissertação de mestrado e, a seguir, será descrita a importância em se estudar e caracterizar estes dois grupos de moléculas orgânicas.

1.1 Chalconas

As chalconas formam uma base molecular de diversos compostos químicos, sendo encontradas na natureza em algumas plantas, vegetais e frutas.¹⁸ Possuem uma cor natural amarelo-avermelhado, similar ao bronze.¹⁹ Sua fórmula molecular básica é 1,3diaril-2-propan-1-ona (vide fig. 1), e podem ser encontrados tanto na forma *trans* quanto *cis*.²⁰

Figura 1 – Base molecular da chalcona.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido a sua origem, as chalconas tem uma grande variedade de aplicações na área medicinal,²¹ incluindo tratamento de câncer,²² diabetes e inflamações,²³ mas também têm potencial para aplicação em dispositivos opto-eletrônicos.²⁴ Podem apresentar fluorescência, sendo possível prever se um determinado derivado irá apresentar fluorescência ou não analisando-se a simetria e planaridade de sua forma estrutural.²⁵ A estrutura π -conjugada deste grupo de moléculas favorece a delocalização da distribuição de sua carga eletrônica garantindo efeitos ópticos não lineares com considerável magnitude.²⁶ Além disso, grupos laterais doadores e/ou aceptadores de elétrons podem ser adicionados à

base de uma chalcona²⁷ aumentando a assimetria da distribuição de carga e, consequentemente, alterando momentos de dipolo eletrônicos. Isso torna esses grupos laterais um parâmetro importante para controlar as propriedades físicas necessárias para a aplicação dessas moléculas para um determinado fim, seja ele medicinal ou eletrônico. Apesar dessas características promissoras, as propriedades ópticas não lineares das chalconas, mais especificamente, as hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem, foram pouco analisadas até então,²⁸ porém apresentam valores significativos com relação à absorção multifotônica (da ordem de 20 GM) e também a primeira hiperpolarizabilidade β (aproximadamente da ordem de $10 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$).²⁹ Dentro desse escopo, um sistema de nove derivados de chalconas será amplamente estudado nessa dissertação de mestrado tendo como principal estudo a determinação da influência dos grupos laterais nas propriedades ópticas não lineares. Aspectos como a amplitudes dos efeitos e o deslocamento espectral dos mesmos serão avaliados e uma descrição fenomenológica será empregada para se obter parâmetros importantes das moléculas, como, por exemplo, momentos de dipolo de transição.

1.2 Azometinas

Azometinas são um grupo de moléculas orgânicas consideradas uma subclasse de um grupo maior de moléculas chamadas de iminas.³⁰ Sua síntese pode ocorrer através de uma reação em que um aldeído ou uma cetona recebe um ataque nucleofílico de uma amina, onde a dupla ligação $\text{C}=\text{O}$ é substituída por $\text{C}=\text{N}$ (vide fig. 2).³¹

Figura 2 – Reação de formação de uma molécula de azometina.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Esta molécula tem baixo custo de fabricação e é relativamente fácil para ser sintetizada, não necessitando de equipamentos tecnologicamente avançados. Apesar de sua simplicidade, apresenta uma grande variedade de aplicações, podendo ser utilizada tanto na medicina³² quanto em dispositivos eletrônicos.³³ Na medicina, ela tem função anti-bacterial, anti-diabético, anti-hepatite C, anti-viral, anti-alérgico e muitas outras funcionalidades para combater doenças.³⁴ Todas estas aplicações são devido, principalmente, a sua característica de ser uma mediadora em reações químicas³⁵ na construção de nano-sistemas. Usufrindo da técnica layer-by-layer, azometinas possibilitam a construção de filmes finos multifuncionais,³⁶ filmes finos de multicamadas em substrato sólido plano,³⁷ nanotubos,³⁸ esferas funcionais, cápsulas, bastões nanométricos, e também como biossensor baseado em enzimas.³⁹ Já para a parte de dispositivos eletrônicos, seu maior destaque está no usufruto em células solares na forma polimérica,^{40, 41} ou até mesmo adicionando metais complexos.⁴² A versatilidade destas moléculas é grande o suficiente, dependendo dos grupos laterais

adicionados à sua estrutura, podem apresentar características de semi-condutores e, por apresentarem estabilidade térmica, podem ser utilizados em aeronaves.^{43, 44} Azometinas possuem propriedades físico-química para formação de anéis estruturados, ampliando suas aplicações para imageamento de fase e espectroscopia forçada.⁴⁵ Apesar da alta variabilidade de aplicações pouco foi estudado com relação às suas propriedades ópticas não lineares, e até o presente momento foram realizadas apenas medidas da hiperpolarizabilidade β em moléculas derivadas de azometinas através da técnica EFISH,⁴⁶ e também em azometinas com adição de metais complexos.⁴⁷ Não foram encontradas medidas da seção de choque de absorção multifotônica na literatura, o que faz deste, um trabalho inédito.

Dentro desse escopo, um sistema de quatro derivados de azometinas será estudado tendo como principal estudo a determinação da influência dos grupos laterais nas propriedades ópticas não lineares. Aspectos como a amplitude dos efeitos e o deslocamento espectral dos mesmos serão avaliados e uma descrição fenomenológica será empregada para se obter parâmetros importante das moléculas e assim analisar as possibilidades de aplicação das mesmas para dispositivos ópticos.

1.3 Objetivo

O objetivo deste estudo foi investigar as características ópticas lineares e não lineares de dois grupos distintos de moléculas em que se incluem nove derivados de chalconas e quatro moléculas derivadas de azometinas, e determinar experimentalmente os valores da primeira hiperpolarizabilidade β utilizando a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh e também os valores da seção de choque da absorção de dois fótons (2PA) através da técnica varredura-z. As moléculas foram dissolvidas em dimetilsulfóxido (DMSO), um solvente ótimo para ambas as classes, garantindo uma alta solubilidade das mesmas em altas concentrações molares. Para complementar o estudo, foi aplicado o método teórico-experimental de soma-de-estados SOS (do inglês *Sum-Over-State*) para determinar os momentos de dipolo de transição e diferença de momento de dipolo permanente entre níveis de energia.

Como base de estudos, foram utilizadas técnicas de espectroscopia óptica linear na determinação de espectros de absorção através de um espectrômetro e foram averiguadas a existência ou não de emissão fluorescente das amostras utilizando um fluorímetro. Nenhuma delas apresentou fluorescência quando excitadas em diferentes comprimentos de excitação dentro do espectro de absorção linear, o que garante que os efeitos ópticos não lineares relacionados a geração de segundo harmônico não carregam interferências possíveis devido a fluorescência se sobrepor ao sinal de espalhamento incoerente. Além disso, não foram observados efeitos de fluorescência induzidos pela absorção de dois fótons, o que era de se esperar visto que não existe fluorescência induzida por um fóton. Uma vez conhecido as

propriedades ópticas lineares, a região de estudos da óptica não linear foi determinada e as propriedades mencionadas nesse capítulo foram analisadas de forma minuciosa.

Sendo assim, essa dissertação apresenta uma estrutura de capítulos divididos em tópicos como descritos a seguir:

1.4 Estrutura

O conteúdo desta dissertação foi organizada e distribuída em seis capítulos na seguinte ordem:

- Neste primeiro capítulo foi introduzido as moléculas orgânicas bases que foram estudadas usando as técnicas de espectroscopia óptica linear e não linear, além da importância do desenvolvimento da óptica e seu progresso ao longo do tempo. A variabilidade de aplicações tecnológicas que estas moléculas orgânicas podem propiciar e auxílio na compreensão dos fenômenos físicos observados pela área de estudos da fotônica. O objetivo de estudo e também a estrutura da dissertação também são apresentadas neste capítulo.
- No segundo capítulo será apresentada a descrição e teoria do espalhamento hiper-Rayleigh, absorção de dois fótons e o modelo de soma de estados, assim como os fenômenos de geração de segundo harmônico, e uma breve descrição dos momentos de dipolo permanente e de dipolo de transição.
- Para o terceiro capítulo, as técnicas experimentais de espalhamento hiper-Rayleigh e de varredura-z serão descritas, assim como os métodos empregados para utilizá-las.
- As amostras, preparação e espectros lineares serão abordados no quarto capítulo.
- No quinto capítulo, os resultados de ambas as técnicas experimentais serão divulgados e analisados tanto para as moléculas derivadas de azometinas quanto para as derivadas de chalconas. Para completar, os resultados do método da soma-de-estados serão comparados com os experimentos.
- As conclusões e considerações finais ficam para o sexto e último capítulo.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Óptica não linear

Efeitos ópticos não lineares são fenômenos que podem ser observados quando campos elétricos com elevadas amplitudes (alta densidade de fótons) interagem com a matéria, e esta, por sua vez, responde de forma não linear a esses campos, alterando os mesmos. Para que esses efeitos sejam perceptíveis, a amplitude do campo elétrico deve ser da ordem dos campos interatômicos, e tal amplitude é atingida utilizando um feixe de laser intenso.⁴⁸ Esses processos ópticos não lineares podem ocorrer de diferentes maneiras: efeitos puramente eletrônicos, populacionais, térmicos entre outros mais. Caso haja absorção de luz, então o processo pode ser considerado eletrônico ou populacional e/ou térmico.

Efeitos ópticos não lineares são previstos teoricamente desde 1931,³ mas esses efeitos começaram a ser amplamente explorados depois do advento do laser em 1960.⁴⁹ Este é essencial para os experimentos envolvendo esses fenômenos ópticos, pois ele é capaz de gerar luz com alta intensidade. Um material, quando submetido à tal situação, pode responder de forma não linear com o campo aplicado, ficando polarizado durante a ação do campo, sendo que esta polarização apresenta dependência com ordens mais altas do campo elétrico⁵⁰ conforme será descrito melhor nas próximas seções. Sendo assim, cada material pode responder de maneira diferente ao se aplicar o campo elétrico elevado. Assim, o estudo e caracterização de amostras é de crucial importância para o desenvolvimento de novas tecnologia que se baseiam em efeitos ópticos. Cada material possui uma constituição diferente e reage de maneira distinta quando induzido por fótons, produzindo efeitos ópticos distintos que o direcionam para aplicações em diferentes tecnologias. Ao se adquirir uma ampla base de dados que descreve o comportamento de grupos de diferentes materiais (moléculas orgânicas, por exemplo), é possível prever, criar e alterar materiais específicos de modo a melhorar a tecnologia que já se tem hoje em dia.

2.2 Interação luz - matéria

Na maioria dos experimentos realizados, o campo elétrico do feixe de luz do laser é bem comportado e periódico no tempo (t) e no espaço (r), podendo ser descrito na forma:

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

em que, E_0 é a amplitude, ω é a frequência angular do campo da onda eletromagnética, e $k = 2\pi n/\lambda$ é o número de onda, sendo que λ é o comprimento de onda eletromagnética. Aqui, foi considerado que o vetor de onda possui mesma direção e sentido que o deslocamento r do feixe de laser. Se este campo eletromagnético for bastante elevado, da ordem do campo interatômico (campo sentido pelo elétron devido ao núcleo atômico), as cargas

passam a sofrer forças perturbativas não harmônicas. Esse sistema físico pode ser descrito de forma clássica por um oscilador não harmônico, e a solução deste sistema fornece as susceptibilidades não lineares.⁵¹

Quando ocorre a interação deste intenso campo eletromagnético com a matéria, pode ocorrer a promoção de dipolos elétricos induzidos,⁵² além daquele que o material já possui (dipolo elétrico permanente). A polarização do material torna-se composta por uma parte intrínseca do material mais uma parte induzida, como mostra a equação a seguir:

$$\vec{P} = \vec{P}_{perm} + \vec{P}_{ind} \quad (2.2)$$

Esta polarização está relacionada com o campo elétrico aplicado e com as características de resposta do material à este campo, denominadas de susceptibilidade elétrica,⁵³ que dependendo da amplitude do campo elétrico podem ser ou não induzidas. No caso de um campo elétrico elevado, a polarização no material pode ser descrita e representada por uma série de potências em termos do campo elétrico aplicado:

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

em que os χ 's representam as susceptibilidades elétricas induzidas no material, e $\vec{E}$ é o campo elétrico da luz. Neste caso, $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica de primeira ordem (linear), $\chi^{(2)}$ a de segunda ordem e assim por diante. Para $i = 1$, a polarização é linear com o campo e os efeitos ópticos também, já para $i \geq 2$ o regime já é considerado não linear e os efeitos ópticos também. Além disso, tanto χ quanto E são tensores e portanto podem ser complexos.⁵⁰ Por exemplo, a parte imaginária de $\chi^{(1)}$ está relacionada com coeficiente de absorção óptica linear α e a parte real com o índice de refração linear do material. Já para o regime não linear, a parte real de $\chi^{(3)}$ é relacionada ao índice de refração não linear n_2 , e a parte imaginária ao coeficiente de absorção de dois fótons. Além disso, é possível descrever fenômenos como geração de terceiro harmônico e outros efeitos paramétricos para a luz.

A equação 2.3 pode ser escrita na forma $\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots$, como se fosse uma soma de polarizações, em que cada um dos índices entre parênteses representa a ordem do termo da polarização. Por exemplo, a polarização de segunda ordem é dada por:

$$\vec{P}^{(2)} = \chi^{(2)} : \vec{E}^2(t) \quad (2.4)$$

em que o campo elétrico proveniente do laser é descrito na forma complexa por $\vec{E}(t) = \vec{E} \exp^{-i\omega t} + \vec{E}^* \exp^{i\omega t}$, sendo que $\vec{E}^*$ é o complexo conjugado do campo elétrico. Substituindo esse campo elétrico na equação 2.4, a polarização de segunda ordem fica:

$$\vec{P}^{(2)} = 2\chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E}^* + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} \exp^{-2i\omega t} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} \exp^{2i\omega t} \quad (2.5)$$

Observando essa equação, percebe-se o aparecimento de exponenciais cujo argumento é $\pm 2i\omega t$. Esse expoente da exponencial demonstra que há o surgimento de um

campo elétrico com o dobro da frequência de oscilação do campo elétrico incidente, sendo esse termo responsável pelo fenômeno conhecido como geração de segundo harmônico óptico. Caso os campos ópticos incidentes possuam diferentes frequências de oscilação (ω_1 e ω_2), há o aparecimento de termos que representam os fenômenos de soma e diferença de frequências, como pode ser observado na equação 2.6, na qual os argumentos das exponenciais complexas contendo $\omega_1 - \omega_2$ indicam efeitos ópticos com a diferença dessas frequências e as que contêm o termo $\omega_1 + \omega_2$ indicam efeitos com a soma das frequências.

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(2)} = 2\chi^{(2)} : (\vec{E}_1\vec{E}_1^* + \vec{E}_2\vec{E}_2^*) + \chi^{(2)} : [\vec{E}_1\vec{E}_1 \exp^{2i\omega_1 t} + \vec{E}_1^*\vec{E}_1^* \exp^{2i\omega_1 t} + \\ \vec{E}_2\vec{E}_2 \exp^{-2i\omega_2 t} + \vec{E}_2^*\vec{E}_2^* \exp^{2i\omega_2 t} + 2\vec{E}_1\vec{E}_2 \exp^{-i(\omega_1+\omega_2)t} + 2\vec{E}_1^*\vec{E}_2^* \exp^{i(\omega_1+\omega_2)t} + \\ 2\vec{E}_1\vec{E}_2^* \exp^{-i(\omega_1-\omega_2)t} + 2\vec{E}_1^*\vec{E}_2 \exp^{i(\omega_1-\omega_2)t}] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Uma forma ilustrativa para entender o fenômeno da geração de segundo harmônico pode ser observado na figura 3, em que a figura 3a é a representação ilustrativa de um material que responde com $\chi^{(2)}$, um material sem centro de simetria, e a figura 3b é o diagrama de energia que representa um efeito paramétrico de geração de segundo harmônico. Nesse diagrama, é apresentado um estado virtual do material (linha tracejada), que representa um estado de espalhamento, em que os fótons incidentes não são absorvidos, mas induzem uma polarizabilidade com o dobro da frequência do campo incidente no material e como consequência, este pode emitir um único fóton com o dobro da frequência, mais energético.

Figura 3 – (a) Representação de um processo de geração de segundo harmônico em um material com $\chi^{(2)}$. (b) representação em termos de níveis de energia do processo de geração de segundo harmônico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um efeito similar a geração de segundo harmônico será especificamente observado por uma das técnicas experimentais descritas nessa dissertação de mestrado. No caso, a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh faz uso de um efeito análogo à segunda ordem da polarização macroscópica, $\vec{P}^{(2)}$. Nesse caso, em específico, a polarização é a nível molecular, da qual se determina o valor da primeira hiperpolarizabilidade β , a qual está relacionada com a susceptibilidade elétrica macroscópica $\chi^{(2)}$. Tanto essa técnica como esse efeito de espalhamento serão melhor descritos nas seções posteriores.

Fenômenos similares também ocorrem para ordens de grandeza mais altas do que $\chi^{(2)}$, por exemplo, $\chi^{(3)}$. Nesta ordem de grandeza, além dos efeitos paramétricos similares aos descritos nos parágrafos anteriores, ocorre também efeitos ópticos não paramétricos. Nesse caso, transições para estados de energias reais ocorrem, implicando que não há conservação de energia entre os fótons absorvidos e os possíveis emitidos. Nesta ordem de grandeza se encontra o efeito de absorção de dois fótons, e, também, alterações no índice de refração total do material são observados. A medição desses efeitos relacionados a $\chi^{(3)}$, tanto a parte real como imaginária desse tensor, podem ser realizadas usando uma das técnicas utilizadas nesta dissertação, no caso, a técnica de varredura-z, usufrui destes efeitos.

2.3 Espalhamento incoerente da luz

Quando ocorre uma interação entre um material e um feixe de luz do laser, em que a amplitude do campo elétrico do feixe é alta o suficiente, a segunda ordem do espalhamento Rayleigh pode ser observado. Esse espalhamento é incoerente e resulta na geração do segundo harmônico óptico da luz incidente, e depende da isotropia do material. Em outras palavras, se fótons com frequência ω interagem com uma amostra isotrópica, esta pode espalhar fótons com o dobro da frequência da luz incidente (2ω) gerando um segundo harmônico da oscilação incidente. Apesar da geração de segundo harmônico ser proibida em líquidos isotrópicos,⁵⁴ devido a simetria de inversão, o campo aplicado é forte o suficiente para causar flutuações locais, e consequentemente espalhar alguns fótons com o dobro da frequência.

Este espalhamento, denominado espalhamento hiper-Rayleigh, é um fenômeno eletronicamente semelhante à absorção de dois fótons, em que ocorre uma transição eletrônica de um estado para outro. No entanto, para se gerar o segundo harmônico óptico o estado acessado não é real, mas sim virtual, o qual representa um estado de espalhamento da matéria. Uma representação em níveis de energia desse processo pode ser visto no diagrama de energia da figura 4.

Assim sendo, a primeira hiperpolarizabilidade, β , está relacionada com a susceptibilidade elétrica de segunda ordem da polarização macroscópica, em que $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ é proporcional à β . Tratando o sistema como um conjunto de osciladores harmônicos idênticos, e resolvendo o problema, obtém-se $\chi^{(2)}$ na forma²⁸:

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{N k_1 e^3}{\epsilon_0 m_r} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega)^2 (\Omega^2 - 4\omega^2 - 4i\gamma\omega)} \quad (2.7)$$

em que N é a densidade de osciladores (dipolos oscilantes) no material, Ω é a frequência natural de oscilação desses osciladores, k_1 é a constante elástica e γ é o amortecimento, m_r é a massa reduzida do sistema ($m_r = m_e m_p / (m_e + m_p)$). Aqui, o sistema é um átomo, composto por um próton e um elétron ligados pela força de atração Coulombiana.

Figura 4 – Diagrama exemplificando geração de segundo harmônico a) Perturbação de um material para um nível virtual através da incidência simultânea de dois fótons. b) Geração do segundo harmônico através da aniquilação direta do nível virtual.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso de uma única molécula, essa ao interagir com o feixe de um laser intenso e com frequência ω irá espalhar luz com o dobro da frequência, e a intensidade dessa luz espalhada é dada por⁵¹:

$$I_s(2\omega) = \frac{32\pi^2}{c\epsilon_0^3\lambda^4 r^2} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I^2(\omega) \quad (2.8)$$

em que, β_{HRS} é a primeira hiperpolarizabilidade, e os brackets representam a média orientacional. Esta equação mostra uma dependência da intensidade do segundo harmônico gerado com o inverso da quarta potência do comprimento de onda (λ^4) e com o inverso do quadrado da distância à molécula espalhadora (r^2).

Bersohn et al.⁵⁵ mostraram que caso a molécula não apresente absorção, tanto no estado fundamental quanto no excitado da luz incidente, as componentes do tensor da hiperpolarizabilidade serão reais, e o espalhamento deve ser coletado num ângulo de 90° com relação ao feixe incidente. Nesse caso, e assumindo o sistema de coordenadas do laboratório como o sistema de referência (X, Y, Z) e as coordenadas da molécula como sendo (x, y, z) (vide figura 5), a geração de segundo harmônico da molécula tem uma dependência com $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ e $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$, a qual inclui a simetria do estado fundamental de energia e da polarização do feixe incidente, e depende também da geometria experimental de incidência do feixe e de coleta do sinal de segundo harmônico. Se não houver absorção no estado fundamental do campo incidente, o tensor β terá apenas componentes reais.⁵⁵

Supondo que o feixe incidente fundamental viaja na direção do eixo X, sendo que ele está polarizado na direção do eixo Z, e que as frequências do feixe incidente e do harmônico gerado não estão próximas da região de ressonância do material (absorção), então a igualdade $\beta_{ijk} = \beta_{kij} = \beta_{jki}$ pode ser aplicada, resultando em:

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle \quad (2.9)$$

Figura 5 – Ilustração da geometria de observação do espalhamento Hiper-Rayleigh gerado em um material.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na equação 2.9, $\langle \beta_{ZZZ} \rangle$ e $\langle \beta_{XZZ} \rangle$ são médias macroscópicas. Nessa nomenclatura, o primeiro índice (X, Z) representa o estado da polarização do segundo harmônico gerado.

Neste trabalho, foram analisados um grupo de moléculas que são assimétricas e com estrutura molecular conjugada dissolvidas em solução isotrópica, e portanto possuem orientação aleatória. Por isso, as equações descritas a seguir serão focadas para esse tipo de molécula. As médias macroscópicas dos componentes dos tensores, nesse caso, são dadas por:

$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle &= \frac{1}{7} \beta_{zzz}^2 + \frac{4}{35} \beta_{zzz} (\beta_{zxx} + \beta_{xxz} + \beta_{xzx}) + \frac{8}{105} (\beta_{zxx} + \beta_{xzx} + \beta_{xxz})^2 + \\
 &\quad \frac{6}{35} \sum_{ijk} \beta_{iij} \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk} \\
 \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle &= \frac{1}{35} \beta_{zzz}^2 + \frac{8}{105} \beta_{zzz} \beta_{zxx} - \frac{1}{35} \beta_{zzz} (\beta_{xzx} + \beta_{xxz}) + \frac{8}{35} \beta_{zxx}^2 - \\
 &\quad \frac{8}{105} \beta_{zxx} (\beta_{xzx} + \beta_{xxz}) + \frac{1}{35} (\beta_{xzx} + \beta_{xxz})^2
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

em que, i, j, k são índices que compõem o sistema de coordenadas cartesiano das moléculas.

Para calcular a intensidade total espalhada na solução isotrópica, em que todas as moléculas são orientadas aleatoriamente, deve-se fazer uma soma sobre o campo elétrico espalhado por cada uma das moléculas em um determinado volume, e depois tirar a raiz quadrada do resultado:

$$I_s(2\omega) = BN f(\omega) \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I(\omega)^2 \tag{2.11}$$

em que N é a concentração, B uma constante e $f(\omega)$ é descrito em termos do índice de refração para a frequência de luz incidente e do segundo harmônico através de $f(\omega) = (n(\omega)^2 + 2)^4 (n(2\omega)^2 + 2)^2$. Normalmente, moléculas que apresentam efeitos ópticos não lineares tendem a ser conjugadas, apresentando elétrons π com presença de grupos doadores e aceitadores nas extremidades de sua estrutura. Devido à estas características de extensão

física das moléculas em uma das coordenadas, o termo β_{ZZZ}^2 torna-se o componente maior do tensor, sendo muito maior do que os outros componentes. Com isso, a equação (2.10) mostra que a intensidade espalhada correspondente ao componente do tensor é dada por:

$$I(2\omega) = G \left(\sum_i N_i \beta_i^2 \right) I(\omega)^2 \quad (2.12)$$

em que, G é um fator de proporcionalidade que inclui o comprimento de onda, a geometria e configuração do experimento, eficiência na detecção e a concentração da amostra (N). Caso as amostras à serem analisadas sejam compostas apenas de um solvente e um soluto, então a equação (2.11) fica:

$$I(2\omega) = G \left(N_{\text{solvent}} \beta_{\text{solvent}}^2 + N_{\text{solute}} \beta_{\text{solute}}^2 \right) I(\omega)^2 \quad (2.13)$$

Para calcular os valores de β do soluto, foi empregado um método denominado *método da referência externa*, em que uma molécula padrão foi escolhida como referência. Neste caso, a bem conhecida para-nitroanilina (pNA) foi escolhida como referência cuja fórmula molecular é $C_6H_6N_2O_2$.⁵⁶

2.4 Absorção de dois fótons

2.4.1 Introdução

Em alguns materiais existe uma probabilidade de ocorrer uma transição eletrônica entre dois níveis de energia mediada pela absorção quase que simultânea de dois fótons.⁵⁷ Quando isso ocorre, os elétrons de um determinado material são excitados para um estado de mais alta energia, sendo que a diferença de energia entre esses estados é igual a energia dos dois fótons absorvidos. Para que um fenômeno como este ocorra é preciso que a densidade de fótons por unidade de tempo seja extremamente alta, o que tipicamente é possível quando a intensidade do feixe chega a valores superiores a 1 GW/cm^2 . Assim sendo, matematicamente, a absorção total do material passa a ter um termo não linear com a intensidade, α_2 , somado à parte uma parte linear, α_0 ,⁵⁸ ou seja:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + I\alpha_2 \quad (2.14)$$

em que, α é a absorção total do material e I a intensidade do feixe. α_2 representa o coeficiente de absorção não linear e está relacionado ao processo de absorção de dois fótons. A equação 2.14 mostra claramente a dependência da absorção com a intensidade do feixe, ou seja, quanto maior a intensidade, maior será o efeito de absorção não linear no material. O coeficiente α_2 está relacionado com a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ por:

$$\Im m[\chi^{(3)}] = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \alpha_2 \quad (2.15)$$

em que, n_0 é o índice de refração linear do material, c é a velocidade da luz no vácuo, e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

Para que um material absorva um fóton, é preciso que ocorra uma interação entre o fóton e um elétron que constitui o material. De uma forma mais clássica, para que isso ocorra, é preciso que o fóton “colida” com a molécula, implicando que exista uma seção de choque de absorção (“colisão”), tendo essa um valor diferente de zero para assim o evento ocorrer. O sistema tratado aqui não é clássico, mas independentemente disso, a seção de choque de absorção existe, e essa não é constante como nos eventos clássicos. Essa depende de diferentes fatores como, por exemplo, da frequência da onda eletromagnética incidente no material e do estado de excitação do elétron no mesmo. Equivalente à seção de choque de absorção de um fóton, existe a de dois fótons, três e assim por diante. Sendo maior a ordem do efeito óptico, menor a probabilidade de ocorrer a “colisão”. Para o caso tratado aqui, a seção de choque de absorção de dois fótons, σ_2 , está diretamente relacionada com o coeficiente de absorção não linear dado pela seguinte relação⁵⁹:

$$\alpha_2 = \frac{\sigma_2 N_0}{\hbar \omega} \quad (2.16)$$

sendo N_0 a densidade volumétrica de moléculas que podem ser excitadas via dois fótons. A seção de choque nada mais é do que uma medida quantitativa da probabilidade de uma transição via dois fótons ocorrer e tem como unidade de medida o GM , $1GM = 1 \cdot 10^{-50} cm^4 foton^{-1}$.

Para melhor ilustrar esse processo, o diagrama de energia apresentado na figura 6 mostra dois fótons de energia $\hbar\omega$ promovendo uma transição entre os estados $|g\rangle$ e $|n\rangle$, fundamental e excitado, respectivamente. Esses estados de energia (representados por linhas contínuas) são reais, ao contrário dos estados envolvidos geração de segundo harmônico descritos anteriormente. Já o estado $|i\rangle$ (linha tracejada) é um estado chamado de virtual, pois só existe quando o campo eletromagnético interage com o elétron do material. Este diagrama contém o eixo do tempo, o qual é usado para representar uma possibilidade de os dois fótons serem absorvidos em tempos distintos. Isso advém do princípio da incerteza de Heisenberg, o qual diz que $\Delta t \Delta E \geq \hbar/2$, sendo que ΔE é a diferença de energia entre o estado virtual e o próximo nível real do material.⁶⁰

A princípio, este tempo Δt é basicamente o tempo de resposta do momento de dipolo eletrônico da molécula ao ser perturbado pelo campo eletromagnético oscilante do laser. Ao analisar o princípio da incerteza, vê-se que quanto menor a diferença de energia entre o estado real e o virtual, maior é o intervalo de tempo permitido entre os dois fótons. Isso significa que, quanto mais próximo a energia do estado virtual está do estado real, maior é o tempo entre as sucessivas absorções e menor será a energia do segundo fóton, tendendo a prevalecer a absorção de um fóton. Essa característica é conhecida por engrandecimento ressonante, e quando isso ocorre a seção de choque de absorção de dois fótons tende a crescer significativamente. Este efeito será melhor discutido na próxima seção.

Figura 6 – Diagrama de energia representando a mudança de estados de energia induzida pela absorção de dois fótons.

Fonte: Adaptada de FONSECA.⁶¹

2.4.2 Seção de choque de Absorção de dois fótons - Modelo de soma de estados

O modelo de soma sobre todos os estados de energia (SOS) (do inglês *sum over state model*) é um modelo teórico para determinar a seção de choque de absorção dois fótons sendo obtido através da teoria de perturbação dependente do tempo, desenvolvida por Ward.^{62, 63} Para descrever o modelo, a função de onda atômica $\Psi(\vec{r}, t)$ deve obedecer a equação de Schrödinger dependente do tempo, dada por:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi(r, t) \quad (2.17)$$

em que $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ é o hamiltoniano dependente do tempo, $\hat{H}_0$ é a parte não perturbada desse hamiltoniano, e $V(t)$ é o potencial escalar dependente do tempo (potencial perturbativo). Tem-se que $\hat{H}_0 = (1/2m)\vec{P}^2 + V_0$, sendo que V_0 é o potencial escalar do sistema, e $\vec{P}^2$ o momento linear do elétron no átomo. Enquanto isso, o potencial dependente do tempo, $V(t)$, surge de uma contribuição devido a onda plana monocromática da luz $\vec{A}$, que pode ser descrito com $\hat{V}(t) = (q/cm)\vec{A} \cdot \vec{P}$, sendo que $\vec{A} = A_0 \hat{e} \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t)$. Sendo assim, a equação 2.17 pode ser reescrita, fornecendo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \left(\frac{1}{2m} \vec{P}^2 + V_0 - q/cm \vec{A} \cdot \vec{P} \right) \Psi(r, t) \quad (2.18)$$

sendo que, o termo $\vec{A} \cdot \vec{P}$ é muito menor do que o Hamiltoniano não perturbado H_0 . Além disso, a perturbação age por pouco tempo, ou seja, $t \rightarrow 0$, assim a solução da equação (2.18) é uma combinação linear dos autoestados ψ_f de $\hat{H}_0$ dado por:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_f C_f(t) \psi_f(t) e^{-i\omega_f t} \quad (2.19)$$

Essa equação não é fácil de ser resolvida, mas uma forma de abordá-la e obter o significado físico que a mesma descreve é fazendo uma aproximação em que se considera o tempo de perturbação muito pequeno, com isso, se obtém coeficientes dessa perturbação:

$$C_f(t) = C_f^{(0)} + C_f^{(1)} + C_f^{(2)} + C_f^{(3)} \dots \quad (2.20)$$

em que cada coeficiente $C_f^{(k)}$ está associado com um mecanismo de absorção (e.g. absorção de um fóton, absorção de dois fótons e etc), o que significa que $C_f^{(k)}$ é um parâmetro de força do potencial dependente do tempo. Os valores destes coeficientes são encontrados aplicando-se um método de interação, como descrito pela seguinte equação:

$$\frac{dC_f^{(k)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_i C_i^{k-1}(t) V_{fi}(t) e^{-i\omega_{fi}t} \quad (2.21)$$

sendo $\omega_{fi} = \hbar(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})$ e V_{fi} são os elementos da matriz do hamiltoniano $\hat{V}$. O módulo ao quadrado dos coeficientes C_i nada mais são do que a probabilidade da partícula (elétron) estar no estado correspondente ao índice.⁶⁴ Em outras palavras, $|C_i|^2$ é a probabilidade da partícula estar no estado inicial de energia, e $|C_f|^2$ a probabilidade de estar em um estado final de energia. O somatório existe pois deve-se levar em consideração todos os estados eletrônicos presentes no material, incluindo o estado de energia inicial, o final e também os intermediários entre esses (vide figura 7).

Figura 7 – Diagrama de absorção de dois fótons com níveis de energia intermediários. Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez definido a maneira de descrever os coeficientes, esses podem ser determinados a partir de condições iniciais definidas. Antes do material absorver luz, não há campo eletromagnético agindo no mesmo, implicando que o sistema está no estado fundamental $|g\rangle$. Supondo que existam α estados de energia permitidos pela absorção de um fóton (A1F), então, como o campo eletromagnético não incidiu no material ainda, tem-se que os coeficientes desses estados, ou populações de elétrons, ficam definidos como:

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

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

Com esses coeficientes iniciais, os próximos podem ser obtidos usando a equação 2.21, a qual se transforma em:

$$C_\alpha^{(1)}(t) = \frac{A_0}{\hbar c} \sum_\alpha e^{-i\omega t} \langle \alpha | \vec{e} \cdot \vec{p} e^{-i(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{r})} | g \rangle \quad (2.22)$$

No caso em que o comprimento de onda for muito maior que o tamanho do átomo, que é o caso considerado nesse trabalho de mestrado, então é possível fazer a aproximação de dipolo elétrico, 2.23, para simplificar e resolver a equação 2.21.

$$\exp^{-i(\frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot\vec{r})} \simeq 1 + i\frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot\vec{r} \quad (2.23)$$

Resultando em:

$$C_{\alpha}^{(1)}(t) = \frac{A_0}{\hbar c} \underbrace{\sum_{\alpha} \omega_{\alpha g} \hat{e} \cdot \langle \alpha | e\vec{r} | g \rangle}_{S_{\alpha g}^{(1)}} \left(\frac{1 - \exp^{-i(\omega_{\alpha g} - \omega)t}}{i(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right) \quad (2.24)$$

em que $\omega_{\alpha g}$ é a frequência de transição do estado α para o estado g , $\langle \alpha | e\vec{r} | g \rangle$ o momento de dipolo de transição do estado g para α e $S_{\alpha g}^{(1)}$ é o tensor que descreve 1PA. Foi usado que o comutador $[\vec{r}, H_0] = \vec{r}H_0 - H_0\vec{r} = \frac{i\hbar}{m}\vec{p}$, ou seja, $\langle \alpha | \vec{p} | g \rangle = \frac{im}{\hbar}(E_{\alpha} - E_g) \langle \alpha | \vec{r} | g \rangle$, sendo que $S_{\alpha g}^{(1)}$ é o tensor que descreve a absorção de um fóton. Uma vez determinado o coeficiente C_{α} , pela mecânica quântica, o módulo ao quadrado dele é a probabilidade de encontrar a partícula no nível α ⁶⁴ no tempo t , ou seja:

$$\mathcal{P}_{\alpha}^{(1)}(t) = |C_{\alpha}^{(1)}(t)|^2 = \frac{A_0^2}{(\hbar c)^2} |S_{\alpha g}^{(1)}|^2 \left| \frac{1 - \exp^{-i(\omega_{\alpha g} - \omega)t}}{i(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \quad (2.25)$$

ao calcular o módulo desta equação, obtém-se:

$$\mathcal{P}_{\alpha}^{(1)}(t) = \frac{A_0^2}{(\hbar c)^2} |S_{\alpha g}^{(1)}|^2 4 \frac{\sin^2((\omega_{\alpha g} - \omega)t/2)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)^2} \quad (2.26)$$

Em termos práticos, o que se observa é o resultado depois que a radiação eletromagnética interagiu com o material, e o tempo a partir dessa interação pode ser considerado grande, isso quer dizer que na equação 2.26 o tempo tende ao infinito, $t \rightarrow \infty$, e então se tem:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin^2((\omega_{\alpha g} - \omega)t/2)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)^2} \right) = \frac{\pi t}{2} \delta(\omega_{\alpha g} - 2\omega) \quad (2.27)$$

logo,

$$\mathcal{P}_{\alpha}^{(1)}(t) = \frac{2A_0^2\pi}{(\hbar c)^2} t |S_{\alpha g}^{(1)}|^2 \delta(\omega_{\alpha g} - \omega) \quad (2.28)$$

Sendo assim, a probabilidade calculada é definida para uma luz que interage com o material com uma única frequência ω , como mostra o termo $\delta\omega_{\alpha g} - \omega$. No entanto, quando se está realizando o experimento, a frequência proveniente do feixe do laser não é exatamente monocromática em ω e sim apresenta uma distribuição de frequências em um intervalo bem determinado. Para descrevê-la, deve-se substituir a δ por uma função de distribuição, $g_f(\omega)$, para o material e outra função de distribuição, $g_L(\omega)$, para o laser, sendo que esta última função é determinada pelo formato espectral do feixe laser (e.g., feixe gaussiano), e estas funções devem obedecer a relação:

$$\int g_f(\omega) d\omega = \int g_L(\omega) d\omega = 1$$

Logo, a equação 2.28 fica:

$$\mathcal{P}_\alpha^{(1)}(t) = \frac{2A_0^2\pi}{(\hbar c)^2} t |S_{\alpha g}^{(1)}|^2 g_f(\omega) g_L(\omega) \quad (2.29)$$

Ao absorver fótons, os elétrons do material passam para um estado excitado de maior energia, e essa população eletrônica que é transferida para este estado depende da probabilidade do material em absorver fótons com uma frequência de oscilação bem determinada. Além disso, vai também depender da população que se encontra no estado fundamental de energia. Essa afirmação pode ser escrita da seguinte forma:

$$N_f(t) = N_g(0) \mathcal{P}_\alpha^{(N)}(t) \quad (2.30)$$

em que pode-se substituir a equação 2.29 na 2.30 e obter:

$$N_f(t) = N_i(0) \int_0^\infty \int_0^\infty |C_f^N|^2 g_f(\omega_{fg}) g_L(\omega) d\omega_{fg} d\omega \quad (2.31)$$

Em geral, a largura espectral do feixe laser, g_L , é bem menor do que a largura de linha dos estado eletrônicos do material, g_f , e assumindo que na absorção de um fóton (também de dois fótons), essa largura de linha não sofre influência da frequência do pulso do laser, sendo assim, a equação 2.31, para absorção de um fóton, fica:

$$N_\alpha(t) = N_g(0) 2\pi t \left(\frac{A_0\omega}{\hbar c} \right)^2 |S_{\alpha g}^{(1)}|^2 g_\alpha(\omega) \quad (2.32)$$

Nessa equação, nota-se que a população no estado excitado de energia é uma função do tempo. No entanto, é interessante saber qual é a taxa com que essa população aumenta ou diminui nesse estado excitado. Para saber isso, basta derivar a equação 2.32 em relação ao tempo:

$$\frac{dN_\alpha(t)}{dt} = N_g(0) 2\pi \left(\frac{A_0\omega}{\hbar c} \right)^2 \left| \sum_\alpha \hat{e} \cdot \vec{\mu}_{\alpha g} \right|^2 g_\alpha(\omega)$$

em que, $\mu_{\alpha g}$ é o momento de dipolo de transição entre o estado fundamental de energia e o excitado, e que é igual a $\langle \alpha | e\vec{r} | g \rangle$. Normalmente se escrever esse fluxo de população entre estados em função do tempo com:

$$W_{\alpha g}^{(1)} = \frac{1}{N_g(0)} \frac{dN_\alpha(t)}{dt} = 2\pi \left(\frac{A_0\omega}{\hbar c} \right)^2 \sum_\alpha |\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{\alpha g}|^2 g_\alpha(\omega) \quad (2.33)$$

em que, $W_{\alpha g}$ representa a taxa que descreve a evolução temporal da população, tornando essa uma equação de taxa para o sistema. Apesar da equação de taxa trazer muitas informações sobre o sistema, existe um parâmetro muito interessante que é a seção de choque de absorção, a qual deriva da equação de taxa citada. A seção de choque de absorção leva em consideração o fluxo de fótons que passam pelo material. Matematicamente, essa

é dada pela razão entre taxa de transição e o fluxo de fótons elevado ao número de fótons envolvidos (absorvidos) no processo (evento quântico), que pode ser descrito pela equação:

$$\sigma_{fi}^{(N)} = \frac{W_{fi}^{(N)}}{\phi^{(N)}} \quad (2.34)$$

em que o fluxo de fótons, no sistema de unidade CGS, é dado por:

$$\phi^{(N)} = \frac{A_0 \omega}{4\pi c \hbar} \quad (2.35)$$

Com isso, a equação 2.34 para a absorção de um fóton (1PA) fica:

$$\sigma_{fi}^{(1)} = 2 \frac{(2\pi)^3}{hc} \omega \left| \sum_{\alpha} \hat{e} \cdot \vec{\mu}_{\alpha g} \right|^2 \quad (2.36)$$

Analogamente, os mesmos parâmetros podem ser obtidos para absorção de dois, três, quatro, ..., n fótons. Nesta Dissertação de Mestrado, apenas a absorção de dois fótons (2PA) será analisada em moléculas orgânicas conjugadas. Portanto, as próximas equações provêm do mesmo raciocínio feito até agora, mas para dois fótons promovendo o evento quântico de absorção. A diferença consiste apenas na ideia de que no processo de absorção de dois fótons existe um nível virtual, não havendo na solução das equações mudanças significativas. Assim, o coeficiente do termo da expansão $C_f^{(2)}(t)$ na equação 2.20 para o processo de 2PA fica:

$$C_f^{(2)}(t) = \frac{A_0^2}{(\hbar c)^2} \sum_{\alpha, n} \underbrace{\left(\frac{\omega_{\alpha g} \omega_{n\alpha} (\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{n\alpha}) (\vec{\mu}_{\alpha g} \cdot \hat{e})}{\omega_{\alpha g} - \omega} \right)}_{S_{ng}^{(2)}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{ng} - 2\omega)t}}{i(\omega_{ng} - 2\omega)} \right) \quad (2.37)$$

em que, agora, $S_{ng}^{(2)}$ é o tensor que descreve a absorção de dois fótons. Sendo assim, a probabilidade do material absorver dois fótons é dada por:

$$P_n^{(2)}(t) = |C_n^{(2)}(t)|^2 = \frac{A_0^2}{(\hbar c)^2} |S_{ng}^{(2)}|^2 \frac{\sin^2((\omega_{ng} - 2\omega)t/2)}{(\omega_{ng} - 2\omega)^2} \quad (2.38)$$

e considerando o limite de $t \rightarrow \infty$, a probabilidade fica:

$$P_n^{(2)}(t) = \frac{A_0^2}{(\hbar c)^2} |S_{ng}^{(2)}|^2 2\pi t \delta(\omega_{ng} - 2\omega) \quad (2.39)$$

A população que vai para o estado excitado é:

$$N_n(t) = N_g(0) 2\pi t \left(\frac{A_0^2 \omega^2}{(\hbar c)^2} \right)^2 |S_{ng}^{(2)}|^2 g_n(2\omega) \quad (2.40)$$

respeitando uma taxa temporal de transição dada por:

$$W_{ng}^{(2)} = 2\pi \left(\frac{A_0^2 \omega^2}{(\hbar c)^2} \right)^2 \left| \sum_{\alpha, n} \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{n\alpha}) (\vec{\mu}_{\alpha g} \cdot \hat{e})}{\omega_{\alpha g} - \omega} \right|^2 g_n(2\omega) \quad (2.41)$$

Assim, a seção de choque de absorção de dois fótons é dada pela razão entre W_{ng} e o fluxo de fótons $\phi = \frac{\omega^2 A_0^2}{4\pi c \hbar \omega}$ ao quadrado (ϕ^2) (neste caso, é considerado apenas absorção de dois fótons), portanto:

$$\sigma_{ng}^{(2)} = 4 \frac{(2\pi)^5}{(\hbar c)^2} \omega^2 \left| \sum_{\alpha, n} \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{n\alpha})(\vec{\mu}_{\alpha g} \cdot \hat{e})}{\omega_{\alpha g} - \omega} \right|^2 g_n(2\omega) \quad (2.42)$$

Esta equação, quando analisada fisicamente, apresenta um certo problema, que surge quando a frequência de oscilação do campo da luz, ω , se aproxima da frequência relativa a transição, ou seja, a de excitação da molécula do estado g para o α . Para esse caso, a seção de choque de absorção vai para o infinito, como se observa no denominador dado por $\omega_{\alpha g} - \omega$. Essa não pode representar o material na forma física correta, pois se a seção de choque for infinita, o material irá absorver todos os fótons incidentes. Esse problema pode ser contornado se um fator de amortecimento, $\Gamma_{\alpha g}(\omega)$, for adicionado, cujo o significado físico refere-se a largura de linha do estado eletrônico. Com isso, a equação 2.42 fica:

$$\sigma_{ng}^{(2)} = 4 \frac{(2\pi)^5}{(\hbar c)^2} \omega^2 \left| \sum_{\alpha, n} \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{n\alpha})(\vec{\mu}_{\alpha g} \cdot \hat{e})}{\omega_{\alpha g} - \omega - i\Gamma_{\alpha g}(\omega)} \right|^2 g_n(2\omega) \quad (2.43)$$

A seção de choque é um parâmetro muito interessante pois é uma medida quantitativa da probabilidade de um determinado material em absorver luz. No entanto, para calculá-la é preciso saber os momentos de dipolo elétrico do material (transição e permanentes), tanto no estado fundamental de energia quando nos excitados envolvidos. Mas, antes de se ter essa informação, é possível prever aproximadamente se um dado material irá absorver um ou dois fótons pela sua distribuição de carga eletrônica ao longo do material, em específico aqui, na molécula. Essa previsão é feita através da *regra de seleção de dipolo elétrico* que será descrita na próxima seção.

2.5 Regra de seleção

As regras de seleção limita ou vincula possíveis transições de um estado quântico para outro, e elas são diferentes quando tratam de absorção de dois fótons ou de um fóton. Estas regras são bem definidas no caso de moléculas centrossimétricas (no quesito distribuição de carga). Por exemplo, numa molécula centrossimétrica, as funções de onda Ψ_s que as descrevem são simétricas, ou seja, podem ter paridade *gerade* (Ψ_g) ou *ungerade* (Ψ_u), sendo descritas pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \Psi_g(r) &= \Psi_g(-r), \\ \Psi_u(r) &= -\Psi_u(-r) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Agora, suponha que o processo de absorção de dois fótons irá ocorrer, e que o estado fundamental (g) e o estado excitado (n) possuem mesma paridade, sejam elas ambas

gerade ou ambas *ungerade*. Neste caso, quando a molécula absorver o primeiro fóton, ela irá para o nível intermediário. Se a simetria desse nível intermediário for diferente do estado fundamental (e consequentemente diferente do estado excitado) então, qualquer um dos dipolos do tensor de absorção de dois fótons (equação 2.45) será diferente de zero. No entanto, se esse nível intermediário tiver simetria igual ao do fundamental ou igual ao do excitado, então um dos dipolos do tensor será zero, pois o termo r irá forçar uma função ímpar na integral (bracket).

$$S_{ng}^{(2)} = \sum_{\alpha,n} \frac{\omega_{\alpha g} \omega_{n\alpha} (\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{n\alpha}) (\vec{\mu}_{\alpha g} \cdot \hat{e})}{\omega_{\alpha g} - \omega} \quad (2.45)$$

A conclusão é que as transições por absorção de dois fótons são permitidas quando as paridades do estado fundamental e do estado excitado final são iguais, e são 'proibidas' se forem diferentes. Já quando o regime é de 1PA, o estado excitado e o inicial sempre terão paridades diferentes. Ou seja, em uma molécula centrossimétrica, se ocorre absorção por dois fótons para um estado final, então não irá ter absorção por um fóton para aquele estado, e vice-versa. A palavra "proibida" foi colocada entre aspas por quê a equação 2.45 trata de uma aproximação de dipolo, mas podem ser permitidas no caso de aproximação por quadrupolo, só que essa transição será muito menos intensa que uma transição permitida por dipolo.

Para o caso de a molécula não ser centrossimétrica, essas regras não são válidas pois as funções de onda que descrevem a molécula não são definidas como sendo pares ou ímpares, podendo ser elas uma combinação dos dois, ou seja, não possuem paridade definida. Assim sendo, é possível que os mesmos estados possam ser atingidos tanto por absorção de dois fótons quando por absorção de um fóton.

2.6 Engrandecimento ressonante

Um efeito muito importante que ocorre quando se estuda a espectroscopia de absorção multifotônica é o engrandecimento ressonante. Esse efeito ocorre quando o comprimento de onda de absorção de dois fótons se aproxima do comprimento de onda de absorção de um fóton. Isso pode ser melhor entendido no diagrama de três níveis da figura 8 em que os níveis com linhas contínuas grossas são níveis reais. As linhas tracejadas são níveis virtuais e as linhas contínuas finas são a largura, ou range, do nível real. O $|g\rangle$ é o estado fundamental, $|i\rangle$ é um estado intermediário, $|n\rangle$ é o estado final e $|v\rangle$ é um estado virtual. $h\nu_{1,2,3}$ é a energia do fóton incidente.

Com isso, considerando apenas um estado intermediário $|i\rangle$, e reforçando que esse sistema se restringe ao processo de absorção de dois fótons, então o tensor de dois fótons dado pela equação 2.45 fica:

$$|S_{ng}|^2 = \frac{16\pi^2}{5} \frac{|\mu_{ig}|^2 |\mu_{fi}|^2}{(\omega_{ig} - \omega)^2 + \Gamma_{ig}^2} \quad (2.46)$$

Figura 8 – Diagrama de engrandecimento ressonante com níveis de energia reais, virtuais e intermediários.

Fonte: Elaborada pelo autor.

em que ω_{ig} é a frequência de transição, Γ_{ig} o fator de amortecimento do estado intermediário, e os momentos de dipolo de transição são descritos por μ_{ig} e μ_{fi} .

Se a largura de linha do material for uma Lorentziana, então a função que a descreve é:

$$g(2\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{ng}(2\omega)}{(\omega_{ng} - 2\omega)^2 + \Gamma_{ng}^2(2\omega)} \quad (2.47)$$

e portanto, a seção de choque de absorção de dois fótons para um sistema composto de três níveis de energia, considerando o termo de engrandecimento ressonante e transições não ressonantes é dada por:

$$\sigma_{2PA} = \frac{4}{5} \frac{(2\pi)^4}{(n\hbar c)^2} \left[\frac{(\Delta\mu_{01}^2 \cdot \mu_{01}^2)\Gamma_{01}}{(\omega_{01} - 2\omega)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{(\Delta\mu_{02}^2 \cdot \mu_{02}^2)\Gamma_{02}}{(\omega_{02} - 2\omega)^2 + \Gamma_{02}^2} \right. \\ \left. + \frac{\omega^2}{(\omega_{01} - \omega)^2 + \Gamma_{01}^2} \cdot \frac{(\mu_{12}^2 \cdot \mu_{01}^2)\Gamma_{02}}{(\omega_{02} - 2\omega)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{(\Delta\mu_{02} \cdot \mu_{02} \cdot \mu_{01} \cdot \mu_{12})\Gamma_{02}}{(\omega_{02} - 2\omega)^2 + \Gamma_{02}^2} \right] \quad (2.48)$$

em que $\Delta\mu_{ig}$ é a diferença de momento de dipolo permanente entre o estado g e i , ou seja, $\Delta\mu_{ig} = \mu_{ii} - \mu_{gg}$.

Na equação 2.48 fica evidente o aparecimento da ressonância no terceiro termo que descreve um aumento na amplitude de σ_{2PA} quando a energia do fóton incidente (ω) se aproxima da energia para transição do estado fundamental para o intermediário (ω_{01}), que é permitido por 1PA, e também mostra a dependência com a transição para o estado final (ω_{02}) por 2PA. Assim, devido à proximidade da frequência de excitação ω e da frequência de transição de um estado para outro, pode ocorrer tanto de 1PA quanto 2PA para uma mesma frequência de excitação. Já no primeiro e segundo termo, é mostrado que ocorre uma mudança do momento de dipolo permanente, e o quarto termo representa uma interferência das outras duas contribuições.

2.7 Não linearidades ópticas em compostos orgânicos

2.7.1 Introdução

Estudos das propriedades ópticas não lineares em materiais orgânicos tiveram um aumento significativo nas últimas décadas devido a facilidade de manipulação de suas estruturas mantendo alta estabilidade química e alta deformabilidade da nuvem eletrônica na presença de campos ópticos. Uma determinada molécula é classificada como sendo orgânica quando contém ligações entre átomos de carbono e hidrogênio, no entanto, muitas delas possuem ligações carbono-carbono. Estas ligações carbono-carbono podem ser ligações *simples*, *duplas* ou *triplas*. Quando a ligação é simples, elas são do tipo σ , e quando são duplas ou triplas, elas contêm uma ligação tipo σ e as outras ligações são do tipo π . Estas, por suas vez, são mais fracas que a σ e portanto são mais facilmente afetadas pelos campos ópticos.

As ligações σ e π ocorrem devido a característica de que os átomos de carbono possuem orbitais atômicos do tipo s e do tipo p . O orbital σ sempre está presente numa ligação carbono-carbono, sendo portanto a principal ligação. Ela é mais estável e provém da superposição de dois orbitais s . O orbital π surge devido a interação entre orbitais paralelos (vide figura 9).

Figura 9 – Ilustração de uma ligação C=C.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Estas ligações só são possíveis por que o átomo de carbono apresenta um fenômeno chamado hibridização. A princípio, segundo o diagrama de Linus Pauling, o átomo de carbono só poderia fazer duas ligações, mas devido à hibridização, ele pode fazer quatro ligações. Isso ocorre porque um elétron que está no orbital s absorve energia e passa para o orbital p , assim, o carbono torna-se tetravalente. O carbono pode formar três possíveis orbitais híbridos, que são sp , sp^2 e sp^3 . O orbital sp contém duas ligações σ e duas π , o sp^2 contém três ligações σ e uma π , e o orbital sp^3 é formado por todas as ligações π .

Em moléculas orgânicas, é comum ocorrer uma série de ligações carbono-carbono,

em que elas vão alternado entre ligações simples, duplas e/ou triplas (vide figura 10). Esse tipo de estrutura é chamada de *estrutura conjugada* e por ter ligações do tipo π sofrem um efeito denominado deslocalização, em que os elétrons, quando submetidos à campos ópticos, são “deslocados”. Por possuírem uma maior liberdade (devido a ligação π) são capazes de se movimentar na estrutura molecular e quando um feixe de luz incide na molécula acaba promovendo um aumento na polarizabilidade, ou seja, um dipolo induzido é formado com mais facilidade, sendo que este dipolo induzido é proporcional ao comprimento da conjugação da molécula.

Figura 10 – Estrutura conjugada com alternância de ligações simples, duplas e/ou triplas. Fonte: Elaborada pelo autor.

O dipolo induzido citado anteriormente $\vec{\mu}_{ind}$ altera o momento de dipolo total da molécula, que pode ser apresentado como:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_{ind} = \vec{\mu}_0 + \alpha \cdot \vec{E} + \beta : \vec{E}\vec{E} + \gamma \therefore \vec{E}\vec{E}\vec{E} \quad (2.49)$$

sendo que α , β , e γ são as polarizabilidades linear, de segunda ordem, e terceira ordem, respectivamente. As polarizabilidades de segunda e terceira ordem são chamadas comumente por hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem e estão relacionadas com $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, vide equação 2.3.

2.7.2 Grupo de doadores e aceptadores de elétrons

Devido a facilidade de síntese e manipulação da estrutura de moléculas orgânicas, é possível controlar outro parâmetro muito importante quando se trata do estudo de características ópticas não lineares em tais moléculas, este parâmetro são os radicais da molécula. Estes radicais podem ser sintetizados de forma a aumentar ou diminuir o sinal da não linearidade através da inclusão de grupos doadores e aceptadores de cargas (*push-pull*). A adição destes grupos nas extremidades da molécula podem quebrar uma simetria, ou caso ela não esteja presente, pode aumentar a assimetria.⁶⁵ No entanto, dependendo da estrutura da molécula, estes grupos podem diminuir efeitos não lineares. De acordo com Bredas,⁶⁶ devido a interação eletrostática entre esses dois grupos periféricos, a estrutura molecular pode sofrer uma distorção, dificultando a mobilidade dos elétrons. Assim sendo, há uma importante correlação entre a capacidade de absorção não linear de moléculas e a transferência de cargas intramolecular.⁶⁷

As estruturas *push-pull* podem transferir cargas de formas diferentes. Uma delas ocorre quando os grupos laterais 'doam' as cargas, e elas são transferidas para o centro

da moléculas. A outra forma ocorre quando as cargas são distribuídas à partir do centro para as extremidades. Também pode ocorrer uma distribuição de cargas do grupo lateral doador para o outro grupo lateral aceitador.

3 METODOLOGIA

3.1 Introdução

Neste capítulo, serão apresentadas as técnicas de *espalhamento hiper-Rayleigh* e *varredura-z absorciva*, essa última direcionada para medidas de absorção de dois fótons. Estas técnicas são complementares pois a primeira fornece informações relacionadas com a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ de uma amostra, já a de varredura-z está relacionada com a susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ e irá fornecer a seção de choque de absorção de dois fótons da material. Com o uso dessas duas técnicas experimentais foi possível a determinação de vários parâmetros ópticos não lineares dos derivados de chalconas e de azometinas investigados e com isso a observação da alteração dos mesmos com a modificação dos grupos doadores e aceitadores de carga. Além disso, o procedimento para a obtenção de parâmetros fotofísicos dos materiais, como, por exemplo, momentos de dipolo de transição e da diferença dos momentos de dipolo elétricos permanentes dos estados de energia envolvidos, será abordado no final desse capítulo. Esse método é conhecido como Soma Sobre todos os estados envolvidos (SOS).

3.2 Espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos

Em 1991, Clays e Persoons¹⁶ publicaram uma técnica experimental que explora a segunda ordem do espalhamento Rayleigh, denominada *Hyper-Rayleigh Scattering technique (HRS)*, cuja técnica passou a ser muito utilizada para determinar a primeira hiperpolarizabilidade de moléculas que apresentam características ópticas não lineares. Ela possui algumas vantagens sobre sua concorrente EFISH (do inglês *Electric Field Induced Second Harmonic Generation*), sendo uma delas a não necessidade de se medir o momento de dipolo da molécula antes de determinar sua hiperpolarizabilidade β . Além disso, ela pode ser aplicada para moléculas não dipolares, moléculas iônicas, e amostras que são centrossimétricas.⁶⁵ Ao longo dos anos, esta técnica foi aprimorada principalmente devido a inclusão da *referência externa*.⁶⁸ Nessa, incide-se um feixe de laser com uma frequência determinada, ω , sobre uma amostra em solução e detecta-se, usualmente perpendicular ao feixe incidente, o espalhamento incoerente de segunda ordem deste feixe, o qual possui o dobro da frequência 2ω da radiação incidente. Este espalhamento é incoerente, sendo o equivalente não linear do espalhamento Rayleigh, pois não apresenta direção de espalhamento preferencial e é observável em um material isotrópico. Este fenômeno é apresentado de forma ilustrativa na figura 11, em que as retas verdes representam o espalhamento em 2ω e em qualquer direção. Posteriormente, a técnica foi aperfeiçoada de diferentes maneiras quanto a sua montagem experimental.⁶⁸⁻⁷⁰ A técnica de HRS usada nesse trabalho, elaborada por Frazen et al.,⁵¹ advém de um aparato experimental específico

que tem como vantagem a distribuição de intensidades de um laser.

Figura 11 – Ilustração do espalhamento hiper-Rayleigh (em verde) em uma amostra fictícia devido a incidência de um laser intenso focalizado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A intensidade do feixe incidente I_ω e da luz espalhada $I_{2\omega}$ são parâmetros essenciais para o funcionamento e usufruto da técnica. O controle destes parâmetros é de extrema importância, e tendo em vista isso, Frazen et al.⁵¹ modificou ligeiramente a técnica, substituindo o feixe de laser de pulso único incidente por um laser com trem de pulsos (fig. 12). Isto permitiu agilizar as medidas e reduzir o tempo de medição para cada uma das amostras em solução, evitando exposição demasiada da amostra as altas intensidades de luz.

Figura 12 – Distribuição de intensidade do laser de Nd:YAG com trem de pulsos usado nesse trabalho.

Fonte: Adaptada de FRANZEN.⁵¹

A forma da distribuição de intensidades da técnica utilizada nessa Dissertação de Mestrado, pode ser observada na figura 12. Nessa envoltória de trem de pulsos, observa-se uma certa simetria de intensidade, começando com pulsos de baixa intensidade que vão crescendo conforme o tempo vai passando chegando à um máximo e depois começa a

decrecer em intensidade novamente. Assim sendo, cada um dos pulsos que chega na amostra a ser estudada, apresenta uma intensidade distinta I_ω , a qual induzirá um efeito $I_{2\omega}$ proporcional, ou seja irá espalhar o sinal em segunda ordem com intensidades também distintas, pois a intensidade da luz incoerente espalhada está relacionada com a do feixe incidente pela equação 3.1:

$$I(2\omega) = G \left(\sum_{i=1}^M N_i \beta_i^2 \right) I^2(\omega) \quad (3.1)$$

em que, G é um fator instrumental que depende das características do feixe e também dos equipamentos do experimento (lentes, distância entre objetos, filtro, etc.), ou seja, depende da geometria do aparato experimental. O índice i refere-se a todos os tipos de moléculas que compõem a amostra, N_i a densidade dos centros espalhadores (concentração molecular), e β_i é a primeira hiperpolarizabilidade.

Apesar da praticidade que o laser com trem de pulsos proporciona, é preciso ter cautela ao operar neste regime, pois o esperado é que cada um dos pulsos do trem de pulso irá interagir com a amostra que se encontra inicialmente em seu estado fundamental. No entanto, a alta intensidade do centro da envoltória induz o espalhamento não linear de uma quantidade relativamente alta de moléculas no sistema isotrópico, se estas moléculas não forem rápidas o suficiente para liberar o espalhamento de luz induzido por cada pulso, pode ocorrer efeito acumulativo, ou seja, o próximo pulso pode interagir com a amostra que ainda não espalhou, causando uma distorção no resultado final. Mas isso normalmente não é de se esperar, pois efeitos ópticos paramétricos ou de espalhamento de luz que não envolva absorção podem ser considerados instantâneos. A escolha do solvente também pode alterar o tempo de relaxação da amostra após ser excitada por cada pulso. Caso isso aconteça, uma deformação no final do pulso pode ser observada e, portanto, deve-se substituir o solvente pois os resultados podem ser comprometidos. É importante deixar claro aqui que nenhum desses efeitos que podem comprometer os dados experimentais foi observado no presente trabalho.

Considerando que neste trabalho de Mestrado foi utilizado amostras compostas de um soluto mais um solvente, a equação 3.1 fica:

$$I(2\omega) = G \left(N_{solvente} \beta_{solvente}^2 + N_{soluto} \beta_{soluto}^2 \right) I^2(\omega) \quad (3.2)$$

e assim, o método experimental utilizado aqui exige uma material de referência, pois a constante G que carrega todas as informações relacionadas ao aparato experimental deve ser determinada de alguma maneira. Isso é feito com uma amostra que tenha um β bem conhecido para um determinado solvente e já relatado inúmeras vezes na literatura. Este método é denominado *método da referência externa* e, nesse trabalho, foi utilizado como referência soluções de 4-nitroanilina (pNA: para-nitroanilina), cuja estrutura molecular é apresentada na figura a seguir.

Figura 13 – Estrutura molecular da para-nitroanilina.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para determinar o valor da primeira hiperpolarizabilidade β , primeiramente, os experimentos foram repetidos para diferentes concentrações das amostras, incluindo a molécula de referência, mantendo sempre as mesmas condições iniciais do experimento para que a constante G não tenha seu valor alterado. Para facilitar a compreensão dessa metodologia, o índice u , que irá acompanhar a densidade N_u , a hiperpolarizabilidade β_u e um constante $A_{i,u}$ (que ficará melhor explicado em alguns parágrafos), representará a molécula que deseja-se determinar o β (u vem do inglês *unknown*). Já o índice s representará o pNA (do inglês *standard*).

Assim sendo, para cada concentração i , a equação 3.2 fica:

$$I(2\omega) = G(N_{solvente}\beta_{solvente}^2 + N_{i,soluto}\beta_{soluto}^2)I^2(\omega) \quad (3.3)$$

Lembrando que a intensidade do laser varia com o tempo por ser um trem de pulso, isolando a intensidade de um dos lados da igualdade da equação 3.3, para cada uma das concentrações e substituindo o soluto pelos índices da amostra padrão e da amostra não determinada, obtém-se as seguintes relações:

$$\left(\frac{I(2\omega)}{I^2(\omega)} \right)_{i,s} = G(N_{solvente}\beta_{solvente}^2 + N_{i,s}\beta_s^2) = A_{i,s} \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{I(2\omega)}{I^2(\omega)} \right)_{i,u} = G(N_{solvente}\beta_{solvente}^2 + N_{i,u}\beta_u^2) = A_{i,u} \quad (3.5)$$

em que, $A_{i,s}$ e $A_{i,u}$ são constantes e possuem diferentes valores para cada concentração.

Na figura a seguir, consta dois gráficos explicativos referentes a dependência da intensidade do sinal espalhado em função da intensidade incidente (símbolos). Essa dependência é quadrática como descreve a equação 3.1 e, como isso, para cada uma dessas curvas, uma função polinomial de segunda ordem (linhas sólidas) pode ser ajustada sobre os dados experimentais adquiridos em laboratório, confirmando a dependência do sinal. Esses dois gráficos descrevem duas amostras distintas. Ou seja, em 14a é apresentado um gráfico de $I(2\omega)$ por $I(\omega)$ para a molécula de referência *pNA*, e 14b é um gráfico para uma das amostra estudada nessa dissertação (derivado de azometina) e com valor da primeira hiperpolarizabilidade β desconhecido até então. Uma vez obtida essa dependência do sinal espalhado com a intensidade incidente para cada concentração do soluto, é possível fazer

uma normalização do sinal $I(2\omega)$ pelo quadrado da intensidade do feixe de laser incidente, $I(\omega)$. Isso fornecerá o coeficiente do termo quadrático para cada concentração do soluto.

Figura 14 – Dependência da intensidade do sinal de HRS $I(2\omega)$ em função da intensidade $I(\omega)$ para a) pNA e b) um dos derivados de azometina.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, seguindo a equação 3.4 e 3.5 para cada uma das concentrações, os valores médios ($A_{i,s}$ e $A_{i,u}$) poderão ser determinados, sendo o parâmetro G uma constante fixa do sistema. Com isso os pontos obtidos são representando graficamente fornecendo um comportamento linear de $\left(\frac{I(2\omega)}{I^2(\omega)}\right)$ em função da concentração dos solutos, N_i , como mostra a seguinte figura.

Figura 15 – $I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função da concentração para o pNA (quadrados) e um derivado de azometina (círculos).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Novamente, cada uma das curvas da figura 14, representa a intensidade do sinal

espalhado em função da intensidade incidente do laser para diferentes concentrações de soluto, e pela equação 3.3 esse gráfico deve ter um comportamento quadrático. Com isso, os coeficientes da linearização representam o valor médio $A_{i,s}$ e $A_{i,u}$ em função da concentração da amostra. Cada um destes valores representa um ponto no gráfico da figura 15). Estes valores se ajustam a uma função linear com coeficiente angular designados por B_s e B_u . Uma vez determinado estes coeficientes, basta agora, determinar o valor da primeira hiperpolarizabilidade β da amostra seguindo as equações 3.6 e 3.7, as quais mostram a dependência do coeficiente angular com o β :

$$B_s = G\beta_s^2 \quad (3.6)$$

$$B_u = G\beta_u^2 \quad (3.7)$$

Como G é invariante entre uma medição e outra, desde que as condições experimentais sejam mantidas as mesmas, pode-se igualar ambas as equações acima, obtendo a relação 3.8, e, com isso, determinar o valor de β da amostra desconhecida:

$$\beta_u = \sqrt{\beta_s^2 \frac{B_u}{B_s}} \quad (3.8)$$

Até o momento, foram mostrados alguns detalhes de como o sinal de espalhamento incoerente de segunda ordem deve ser, sua dependência com a concentração e com a intensidade de luz incidente, além de outras características intrínsecas do efeito. Com isso, pode se ter em mente o que se espera ao realizar o experimento de HRS, e também como proceder no preparo de amostras e como estas amostras serão utilizadas. Mas é preciso aplicar a técnica e montar o experimento para melhor obter o sinal de HRS. O aparato experimental disponível no laboratório do Grupo de Fotônica apresenta um esquema como evidenciado na figura 16:

Figura 16 – Esquema do aparato experimental da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh. Fonte: Adaptada de ABEGÃO.²⁸

O laser utilizado é o laser Antares de Nd:YAG que emite luz no comprimento de onda $\lambda_{laser} = 1064$ nm. Este laser fornece um trem de pulsos lasers devido a possuir um sistema *modelocked* e *Q-switched*, em que cada pulso da envoltória apresenta largura temporal de 100 ps separados temporalmente em 13 ns. Já o envelope *Q-switched* possui uma largura temporal de 300 ns, com aproximadamente 20 pulsos.

Neste esquema experimental, a luz que sai do laser é inicialmente barrada por uma obturador controlado pelo programa de aquisição de dados. Esse sistema é usado inicialmente para determinar possíveis sinais luminosos de fundo provenientes de outras fontes. Como é de se esperar, esse sinal é nulo devido a configuração experimental, a qual blinda o sistema de detecção com uma caixa metálica que isola o sistema das fontes externas de luz. Com isso se diminui o ruído do sistema. Após o obturador abrir, o laser passa por um polarizador (P) que define uma polarização fixa ao laser. Posteriormente, esse feixe laser é dividido por um separador de feixe (BS) na proporção 0.9:0.1. A parte refletida (0.1) é detectada por um detector de Silício com tempo de resposta de 2 ns e essa servirá como referência de intensidade na determinação de β , onde a distribuição de intensidade do feixe de laser $I(\omega)$ fica bem determinada. A outra parte da luz (0.9) é expandida por uma lente divergente L_1 para aumentar a cintura do feixe, o qual será colimado pela lente L_2 . O laser entra na caixa metálica passando por um filtro óptico (HPF) que barra por completo qualquer comprimento de onda que se encontre na região do visível e que poderia ser observado pela fotomultiplicadora (PMT). Sendo assim, o filtro permite a passagem de luz com comprimento de onda de 1064 nm, mas absorve totalmente o 532 nm, o qual seria o comprimento de onda do sinal de HRS. Após o laser ser colimado, esse é focalizado no centro geométrico da amostra por uma lente L_3 , que então a atravessa e esvaece na parte interna da parede da caixa. Ao ser focalizada no centro da amostra, a luz interage com esta de forma não linear produzindo luz com o dobro da frequência de luz laser incidente. Essa luz é espalhada para todos os lados, sem uma direção preferencial, mas, devido as dimensões da fotomultiplicadora, apenas uma fração dela será captada. A luz coletada, com intensidade $I(2\omega)$ e comprimento de onda $\lambda_{espalhada}$, é correspondente apenas a luz espalhada à 90° em relação a direção da luz do laser incidente, e portanto é significativamente inferior em intensidade. Para aumentar esta intensidade, foi adaptado a essa técnica de HRS um espelho esférico M que irá direcionar parte da luz espalhada na direção oposta para a fotomultiplicadora, contribuindo com o dobro de sinal que será amplificado. O sinal detectado pela PMT e amplificado é direcionado para um osciloscópio no qual é feita uma média temporal, levando em conta uma quantidade grande de pulsos lasers incidentes. Para cada concentração, é feita uma aquisição de aproximadamente 60 segundos com uma taxa de repetição de 300 Hz. Esse procedimento é feito para dez diferentes medições, o que verifica o comportamento do sinal de HRS com a intensidade incidente do laser. Além disso, isso é repetido em dias diferentes. A dependência quadrática do sinal já é observada em tempo real no programa que controla o sistema experimental

de HRS. Isso é repetido para cada concentração do soluto desconhecido e da amostra de calibração.

Os resultados obtido com essa técnica serão apresentados posteriormente no capítulo que descreve os efeitos ópticos não lineares desses dois conjuntos de moléculas orgânicas. As dependências dos sinais observados são semelhantes aos apresentados nas figuras anteriores e por simplicidade serão apenas relatados os valores e sua análise quantitativa.

3.3 Técnica de varredura-z

A técnica de varredura-z é amplamente utilizada por ser prática e possuir alta precisão. Pode ser utilizada tanto para obter índice de refração não linear como para a análise da absorção não linear de uma amostra, e age na terceira ordem da polarização de uma amostra, ou seja, o $\chi^{(3)}$. Ela foi proposta em 1989 por Sheik-Bahae et al.¹⁵. Essa técnica foi utilizada nessa Dissertação de Mestrado apenas na configuração para explorar a absorção não linear, mais especificamente a absorção de dois fótons, em que foram determinadas a seção de choque de absorção de dois fótons das amostras derivadas de chalconas e azometina. A parte central dessa configuração é ilustrada na 17.

Figura 17 – Diagrama da varredura-z simulando a região de focalização e o movimento da amostra ao longo da região focal. Abaixo é apresentado um resultado típico de absorção não linear em que a transmissão de luz diminui na região focal para um efeito de absorção de dois fótons.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Esta técnica possui este nome pois mede-se a transmitância óptica que uma determinada amostra apresenta em função da posição desta em relação a um feixe laser focalizado no eixo Z. Ou seja, para cada posição Z, a intensidade do feixe de laser com perfil espacial e temporal gaussianos apresenta diferentes valores devido a alteração da

área de focalização. Para obter tal configuração, uma lente convergente é colocado frente ao feixe de laser focalizando a luz em uma região ($z = z_0 = 0$), como pode ser melhor visualizado na figura 17. A segunda lente nesta figura, tem por função convergir toda a luz que atravessa a amostra, e garantir que esta luz seja totalmente coletada por um detector. Isso é necessário para que alterações na intensidade do feixe laser seja apenas devido aos efeitos ópticos de absorção não linear. Essa configuração, chamada de fenda aberta, restringe a técnica de varredura-z apenas na determinação da absorção de dois fótons e efeitos como refração não linear não são observáveis. Caso se queira determinar o índice de refração, é preciso limitar a quantidade de luz que chega no detector através da adição de uma íris no lugar da segunda lente.

O aparato experimental utilizado para analisar as amostras nesse trabalho está esquematizado na figura 18. Nesse caso, foi utilizado um laser de Ti:Safira que emite pulsos cujo a largura temporal é de 150 fs centrado no comprimento de onda de 775 nm, operando em uma taxa de repetição de 1 kHz. Esse laser passa por amplificador paramétrico (TOPAS) que tem a capacidade de gerar radiação seletiva devido a processos de geração de segundo harmônico, soma e diferença de frequências, podendo fornecer comprimentos de onda que estejam entre 460 à 2200 nm. A radiação proveniente do TOPAS é pulsada com largura temporal da ordem de 120 fs e opera na mesma taxa de repetição do laser de bombeio.

Figura 18 – Aparato experimental da técnica de z-scan absorciva.
Fonte: Adaptada de ABEGÃO.²⁹

Uma vez selecionada o comprimento de onda desejado, feixe de luz pulsado provido pelo TOPAS passa por um filtro espacial (SF, do inglês *spatial filter*) usado para a filtragem espacial do modo, permitindo assim formato espacialmente gaussiano ao feixe. Ele é então separado por um divisor de feixe (BS, do inglês *beam splitter*) em que uma parte de baixa potência desse feixe é detectada por um detector de silício PIN e serve como referência de ruído e flutuações de potência do laser no tempo. A outra parte, mais intensa, é focalizada

por uma lente (L_1) de 15 cm, em que se gera uma região com um gradiente de intensidades, a qual o material a ser estudado será transladado simetricamente em relação a esse foco. A porção do feixe que é transmitida pela amostra é coletada pela segunda lente e registrada pelo detector. Esse sinal é adquirido por um osciloscópio ou amplificador *Locking* e feito médias com a intenção de diminuir o ruído.

Para realizar o experimento completo, ou seja a determinação do espectro de absorção de dois fótons, é preciso repeti-lo várias vezes, selecionando diferentes comprimentos de onda no TOPAS e assim observar a existência ou não dos efeitos não lineares. Nesse trabalho, o intervalo de escolha entre um comprimento de onda e outro foi de aproximadamente 10 nm e o espectro varrido foi de 490 nm até 860 nm para os derivados de chalconas, e de 520 nm à 1100 nm para as moléculas derivadas da azometina. Em cada um dos comprimentos de onda, a potência média que atinge a amostra é medida com um medidor de potência térmico, pois este é um parâmetro a ser controlado no experimento e precisa ser bem determinado, pois fornecerá a intensidade do feixe na região focal. Essa será utilizada para o ajuste teórico dos dados experimentais. Após coletar os dados, e usufruindo de um programa elaborado na plataforma LabView, um ajuste casando os dados experimentais com os dados teóricos é fornecido pela equação 3.9, cujo diferentes exemplos desse ajuste pode ser visto na figura 19. Os pontos correspondem aos dados experimentais coletados para diferentes comprimentos de onda e a linha contínua ao gráfico correspondente à equação de ajuste 3.9:

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z, 0)} = \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + q_0(z, t)e^{-t^2})dt \quad (3.9)$$

em que, $q_0(z, t) = \frac{\alpha_2 I_0}{(1 + \frac{z^2}{z_0^2})}$, z_0 é o comprimento de Rayleigh, z a posição da amostra, I_0 a intensidade do feixe no foco e α_2 o coeficiente de absorção de dois fótons.

Na figura 19 há duas representações gráficas da transmitância normalizada em função da posição Z da amostra. Em ambas verifica-se que a transmitância normalizada decresce de forma diferente dependendo do comprimento de onda pelo qual está sendo excitada. Essa diminuição é um indicativo de que um efeito absoritivo ocorre na região focal da técnica de varredura- z . Além disso, pode se dizer também que a molécula reage diferente para cada comprimento de onda na qual é excitada, implicando que sua para cada comprimento de onda de excitação, a seção de choque apresenta valores diferentes que correspondem à energia de interação. Com estes dados, a seção de choque de absorção de dois fótons pode ser calculada usando a relação 2.16 já apresentada na seção 2.4.

Uma vez obtido os espectros de absorção de dois fótons, é possível obter mais informações complementares aos estudos destas moléculas orgânicas. Para isso, foi aplicado o método teórico-experimental de Soma Sobre os Estados de energia (SOS, do inglês *Sum Over States*). Este método foi descrito na seção 2.4. A seguir será apenas apresentado, de forma descritiva, uma simulação dos ajustes usando o método de SOS e uma amostra fictícia

Figura 19 – Dados experimentais de Transmitância Normalizada em função da posição da amostra Z (símbolos) para diferentes comprimentos de onda. Em a) para uma molécula derivada de chalcona, e em b) para uma molécula derivada de azometina. As linhas sólidas representam os ajustes teóricos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

com espectro de 2PA construído. Este procedimento inicia-se primeiramente determinando o valor do momento de dipolo de transição μ_{01} da amostra fictícia através do seu espectro de absorção linear, conforme é melhor descrito na seção 4 (equação 4.1). O espectro de absorção linear foi simulado, em que foi considerado que a amostra possui apenas uma banda de energia permitida por absorção linear sendo que foi inserido a absorção devido à cubeta (região absorptiva por volta de 230 nm), sendo que esta banda de absorção segue uma curva do tipo Lorentziana (vide 20a). Já na figura 20b, é incluído junto ao espectro linear uma simulação de um espectro de absorção de dois fótons, no qual é considerado uma transição pro primeiro estado excitado por 2PA e também é considerado uma transição para um estado excitado de energia que é permitido apenas por 2PA (centrado em aproximadamente 560 nm), sendo este último estado proibido por 1PA.

Uma vez gerado esses espectros para uma amostra fictícia, uma simulação dos ajustes do método de SOS pode ser feito de forma a ilustrar didaticamente esse procedimento e assim descrever parâmetros fotofísicos que podem ser determinados, como, por exemplo, os momentos de dipolo de transição entre diferentes estados. Cada banda de absorção de dois fótons, está relacionada ao produto entre momentos de dipolo de transição e diferença de momento de dipolo permanente, o qual determina a amplitude dessa absorção. Sendo assim, primeiramente, através de uma integração do espectro de absorção linear, conforme é descrito na seção 4 (equação 4.1), se determina o valor do momento de dipolo de transição μ_{01} da amostra fictícia, o qual é adotado como parâmetro externo e bem determinado no uso do modelo de SOS. Esse termo irá, na maioria dos caso, ser um fator comum em cada uma das bandas. Em outras palavras, com esse termo será feito o produto com outro momento de dipolo. Isso pode ser lembrado checando retornar a equação 2.48 da seção

Figura 20 – Espectros de a) absorção linear (linha sólida) e b) absorção de dois fótons (quadrados), de uma amostra fictícia.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.6, na qual o método de SOS é descrito (vide figura 21).

Nessa figura, foi incluído um ajuste (curva vermelho) o qual segue perfeitamente os dados do espectro de seção de choque de absorção de dois fótons (quadrados). Esse ajuste determina de forma independente o valor do momento de dipolo de transição μ_{12} e da diferença entre os momentos de dipolo elétrico permanentes $\Delta\mu_{01}$, visto que, o de transição μ_{01} já foi determinado pela técnica de absorção linear. Além disso, duas outras curvas foram adicionadas para ilustrar o efeito de cada produto entre os momentos de dipolo (de transição e da diferença de dipolo permanente) no ajuste de SOS. Por exemplo, na figura 21a, foi alterado para um valor superior apenas o valor do momento de dipolo de transição μ_{12} (curva azul), o qual está relacionado ao estado apenas permitido por 2PA. Na figura 21b, foi alterado para um valor maior a diferença entre momentos de dipolo permanentes $\Delta\mu_{01}$ (curva verde), o qual altera a amplitude apenas da banda menos energética.

Para efeito de comparação, os principais termos da equação 2.48 foram separados e apresentados graficamente na figura 22), sendo que as curvas referentes a cada um dos termos separados representa o ajuste de SOS da figura 21 com os valores corretos dos momentos de dipolo elétrico. Esses termos são apresentados em frequência e não mais em frequência angular de oscilação do campo eletromagnético. O primeiro termo que descreve a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado é apresentado na equação 3.10:

$$\sigma_1 = A \times \frac{\Delta\mu_{01}^2 \cdot \mu_{01}^2 \cdot \Gamma_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \quad (3.10)$$

na qual, se observa o produto entre o momento de dipolo de transição μ_{01} e a diferença dos momentos de dipolo permanente $\Delta\mu_{01}$. Isso é correspondente apenas a curva vermelha escura centrada com valor máximo localizado em aproximadamente 640 nm. Esse termo

Figura 21 – Método de SOS empregado na simulação da seção de choque de absorção de dois fótons de uma amostra fictícia.

Fonte: Elaborada pelo autor.

descreve a banda de menor energia apresentado no espectro de absorção de dois fótons referentes a amostra fictícia na figura 21.

Figura 22 – Representação dos principais termos da equação 2.48 que somados determinam o ajuste dos espectros experimentais de absorção de dois fótons através da aplicação do método de SOS.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O segundo termo corresponde a transição do estado fundamental para um segundo estado excitado, em que já é possível se ter a influência do efeito de engrandecimento ressonante (3.11).

$$\sigma_2 = A \times \frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \frac{\mu_{12}^2 \cdot \mu_{01}^2 \cdot \Gamma_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2} \quad (3.11)$$

Esse termo representa a curva preta na figura 22 em que se observa duas bandas. A primeira tem sua amplitude máxima em aproximadamente 570 nm devido ao denominador $(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2$, o qual determina a banda de absorção de dois fótons no dobro do comprimento de onda da transição real, e tem como numerador o produto entre os momentos de dipolo de transição μ_{12}^2 e μ_{01}^2 . A segunda banda (curva preta da figura 22), com pico em 320 nm, ocorre devido ao denominador $(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2$ que é responsável pelo engrandecimento ressonante, ou seja, devido a aproximação da energia dos fótons do feixe de luz da energia da transição para o primeiro estado excitado. Esse termo é responsável pelo surgimento da segunda banda da figura 21.

O terceiro termo (equação 3.12) corresponde a transição para um estado de mais alta energia em que o engrandecimento ressonante fica bastante evidente, pois a energia do fóton se aproxima muito da energia do primeiro estado excitado. Esse termo é representado pela curva alaranjada e também possui duas bandas. A primeira, centrada em 416 nm, provém do denominador $(\nu_{03} - 2\nu)^2 + \Gamma_{03}^2$ e está associada ao rápido crescimento da seção de choque na figura 22 (em comprimentos de onda menores que 500 nm). A segunda banda tem seu valor máximo em 320 nm sendo consequência do engrandecimento ressonância $(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2$.

$$\sigma_3 = A \times \frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \frac{\mu_{13}^2 \cdot \mu_{01}^2 \cdot \Gamma_{02}}{(\nu_{03} - 2\nu)^2 + \Gamma_{03}^2} \quad (3.12)$$

Essa seção mostrou como o ajuste de SOS ao espectro experimental de absorção de dois fótons é sensível aos parâmetros fotofísicos do material. Para a obtenção dos momentos de dipolo de transição μ_{01} , μ_{12} , μ_{13} e também a diferença dos momentos de dipolo permanente $\Delta\mu_{01}$ os espectros de 2PA devem ser adequadamente ajustados pelo método do SOS, de forma que o ajuste garanta uma boa confiabilidade quanto aos valores encontrados. Fica claro que um ajuste errado de cada termo e, conseqüentemente, qualquer um dos parâmetros, causa uma grande variação na curva do SOS, com isso, os dados adquiridos para aplicar o método SOS devem ser precisos, o que pode ser obtido com medidas cautelosas dos espectros lineares, sendo que com a técnica de varredura-z é necessário realizar várias medições para um mesmo comprimento de onda com intuito de diminuir erros devido a oscilação do laser ou possíveis reflexões na estrutura que contém a amostra a ser analisada (por exemplo, cubeta).

As técnicas experimentais apresentadas nesse capítulo, juntamente com uma exemplificação do ajuste usando o método de SOS, foram fundamentais para a determinação dos efeitos ópticos não lineares das duas classes de moléculas estudadas nesse trabalho de mestrado. O resultados obtidos com as técnicas serão apresentados nos próximos capítulos.

4 COMPOSTOS ORGÂNICOS: DERIVADOS DE CHALCONAS E DERIVADOS DE AZOMETINAS

4.1 Introdução

Nesta seção, serão apresentadas e descritas algumas características espectroscópicas das moléculas derivadas de chalconas e derivados de azometina. Serão apresentadas as estruturas moleculares, espectros de absorção linear e informações sobre emissão fluorescente. Dos espectros de absorção serão determinadas as absorvidade molares, das quais o momento de dipolo elétrico de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado será determinado e utilizado nos cálculos de SOS para a descrição dos espectros de absorção de dois fótons. Como se sabe, moléculas orgânicas desempenham um papel importante na ciência e tecnologia, tendo destaque em várias áreas científicas e também na área da óptica não linear, pois apresentam como características uma rápida resposta de suas propriedades ópticas quando excitadas ou perturbadas por ondas eletromagnéticas de alta intensidade. Tanto moléculas derivadas de chalconas como as moléculas de azometinas apresentam uma estrutura conjugada relativamente pequena, o que facilita a comparação dos resultados ópticos não lineares com moléculas semelhantes já referenciadas, como por exemplo a para-nitroanilina. No entanto, se estas pequenas moléculas tiverem sua conjugação levemente aumentadas e a adição de grupos doadores ou aceptores de carga forem feitas, os efeitos ópticos não lineares podem ser, em muitos casos, engrandecidos, mesmo mantendo os mesmos grupos laterais.⁷¹

4.2 Estrutura molecular e espectroscopia óptica linear

Ao todo, foram estudadas treze moléculas, sendo nove derivados de chalconas e quatro derivados de azometinas. As estruturas moleculares dos derivados de chalconas serão apresentadas mais adiante na figura 23, e a figura 25 apresentará as estruturas das azometinas. Estas duas classes são distintas entre si e dentro de uma mesma classe as diferenças entre as moléculas está apenas relacionada aos radicais adicionados a uma estrutura conjugada principal de mesmo comprimento. Cada radical é caracterizado por possuir eletronegatividade distinta, assim sendo, a combinação desses radicais pode contribuir para uma transferência de carga na molécula quando excitadas ou perturbadas pelo campo eletromagnético da luz. Como consequência, valores diferentes de momento de dipolo de transição podem ser obtidos para uma molécula que tenha o seu comprimento de conjugação alterado, refletindo na amplitude dos efeitos ópticos não lineares, ou seja nas hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem do material.

As treze moléculas orgânicas estudadas nessa dissertação de mestrado apresentam absorção linear na região do Ultravioleta e visível. Todas elas foram dissolvidas em solvente

ultrapuro em uma concentração por volta de 0.025 mol/L para os estudos de óptica não linear e 1×10^{-4} mol/L para os estudos óptica linear. O solvente dimetilsulfóxido (DMSO) foi utilizado para ambas as classes e garantiu as mesmas propriedades ópticas para baixa e alta concentração, indicando a inexistência de agregados moleculares em alta concentração. Os espectro de absortividade molar desses compostos dissolvidos em DMSO serão apresentados nas figuras 24 e 26. A transição eletrônica que melhor descreve essas bandas de menor energia vem, em grande parte, do orbital molecular ocupado mais energético (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o orbital molecular não ocupado menos energético (LUMO, do inglês *Lower Unoccupied Molecular Orbital*). Mais especificamente, absorção linear na região espectral visualizada nestas figuras indica que as transições eletrônicas presentes nestas molécula são, em grande maioria, devido aos orbitas $\pi - \pi^*$.

Para se obter os espectros de absorção linear, um espectrômetro comercial SHIMADZU UV-1800 foi utilizado, cujas concentrações das amostras avaliadas estavam na ordem de 1×10^{-4} mol/L e as cubetas de quartzo fundido utilizadas para medição continham espessura de 2 mm de caminho óptico. Além disso, foram realizadas medidas de fluorescência com o fluorímetro comercial HITACHI F-7000 em uma concentração molar da ordem de 1×10^{-6} mol/L em cubetas de sílica fundida de 1cm de caminho óptico. As medidas de fluorescência indicaram que ambas as classes moleculares estudadas nesse trabalho não apresentam emissão fluorescente quando dissolvidas no DMSO, indicando que o decaimento dos estados excitados para o estado fundamental ocorre de forma não radiativa. A obtenção dos espectros de absorções lineares são importantes para a comparação com os espectros de absorção de dois fótons e assim descrever possíveis estado escuros que não aparecem em um dos respectivos espectros. Com esses espectros de absorção linear, também é possível determinar o momento de dipolo elétrico de transição do estado fundamental para um estado excitado i , μ_{0i} através da equação 4.1, o qual está relacionado com uma banda de absorção linear.

$$\mu_{0i} = \sqrt{\frac{3}{8\pi^3} \frac{hc}{N} \frac{n}{L^2} \frac{1}{\nu_{0i}} \int \alpha_0(\nu) d\nu} \quad (4.1)$$

sendo que, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, N é a densidade molecular (moléculas por cm^3), ν_{0i} a frequência correspondente ao máximo da banda de absorção de um fóton (energia da transição), α_0 é o coeficiente de absorção, n é o índice de refração do solvente e L^2 é o fator de Onsager dado por:

$$L^2 = \frac{3n^2}{2n^2 + 1} \quad (4.2)$$

4.3 Derivados de chalconas

O grupo de moléculas derivados de chalconas apresentados na Figura 23 se caracterizam por ter como base de sua estrutura uma cetona aromática e uma enona. As

moléculas derivados de chalconas utilizadas neste trabalho de mestrado foram sintetizadas por Giulio Demetrius Creazzo d Oliveira sob orientação da Professora Doutora Caridad Noda Pérez do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás e seus nomes científicos e massas moleculares estão descritos na tabela 5 no apêndice A.

Figura 23 – Estruturas moleculares das moléculas derivadas de chalconas.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Essas moléculas se diferenciam entre si pelos grupos laterais adicionados à estrutura base da chalcona em que há uma variação tanto do átomo adicionado à estrutura quanto na posição desses átomos na mesma. Como exemplo, pode-se observar que as moléculas Ch-1, Ch-2, Ch-3, Ch-4, Ch-5, e Ch-6 diferem apenas em um dos grupo laterais. As moléculas (Ch-1; Ch-2), (Ch-3; Ch-4), (Ch-5; Ch-6) diferem entre si na posição de seu grupo lateral, sendo que Ch-1, Ch-3 e Ch-4 apresenta seu radical na posição *para*, e Ch-2, Ch-4 e Ch-6 na posição *orto*. Comparando Ch-1 com Ch-3, vê-se que a posição do átomo adicionado é a mesma, no entanto o átomo em si é diferente, alterando a carga do composto. Ch-1 contém um átomo de flúor, e Ch-3 um átomo de bromo. A diferença de posição do átomo na molécula causa um deslocamento do espectro de absorção linear, e consequentemente,

poderá alterar os efeitos ópticos não lineares. Por exemplo, o átomo de flúor, que se encontra na posição *orto*, faz com que a absorção do composto seja deslocada mais para o UV, ou seja, a energia necessária para a transição é maior, como pode ser visto na figura 24, para Ch-1 e Ch-2. A mudança do átomo do grupo lateral também modifica a absorptividade molar da molécula, mas não foi observado uma relação clara dessas com as propriedades desses átomos, como, por exemplo, a eletronegatividade ($F > Cl > Br$).

(a) Ch-1

(b) Ch-2

(c) Ch-3

(d) Ch-4

(e) Ch-5

(f) Ch-6

Continua

Continuação

Figura 24 – Espectros de absorção linear das moléculas derivadas de chalconas.
Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso das moléculas Ch-7, Ch-8 e Ch-9 esse padrão de deslocamento de amplitude das bandas não pode ser comparado com as outras seis moléculas, isso porque os grupos laterais apresentam um tamanho diferente e uma eletronegatividade não mais associada a um único átomo e sim a carga efetiva desse grupo, ou seja suas eletronegatividades. As moléculas Ch-8 e Ch-9 apresentam duas bandas de absorção, sendo que em ambas os picos das bandas diferem em aproximadamente 50 nm. Nestas duas moléculas, os grupos laterais em posições diferentes da posição *para* parecem gerar um efeito de quebrar a degenerescência do primeiro estado excitado, dividindo o mesmo em duas bandas de energia. Uma explicação é que esses grupos, um na posição *orto* (Ch-8) e outro na *meta* (Ch-9) podem estar dividindo o comprimento de conjugação que os elétrons se deslocam em dois, um significativamente menor que o outro, quebrando a degenerescência. Essa explicação ainda precisa ser compreendida de forma mais quantitativa e ver o quanto verdadeira ela pode ser. Para isso uma colaboração envolvendo o uso de cálculos de química quântica está em andamento e ainda não se tem os resultados para afirmar essa explicação.

Uma vez determinado os espectros de absorção dessas moléculas dissolvidas em DMSO, é possível obter os valores dos momentos de dipolo de transição μ_{01} dessas nove moléculas derivadas de chalconas com boa precisão. Esses momentos de dipolo de transição foram obtidos através da equação 4.1 e são apresentados na tabela 1, em que se observa que os valores dos momentos de dipolo de transição são próximos entre si. Esses momentos de dipolo de transição são maiores para as moléculas com átomo na posição *para* do que na posição *orto*, com exceção do grupo lateral com átomo de flúor. Além disso, a amostra *Ch-8* apresenta uma segunda banda de absorção de um fóton centrada em 311 nm. O valor do momento de dipolo de transição para este estado utilizando a equação 4.1 com $i = 2$, foi $\mu_{02} = 2.9$ (D).

Tabela 1 – Momentos de dipolo de transição μ_{01} (em Debye) das moléculas derivadas de chalconas.

Moléculas	μ_{01} (D)	Moléculas	μ_{01} (D)
<i>Ch-1</i>	6.5	<i>Ch-6</i>	6.4
<i>Ch-2</i>	7.2	<i>Ch-7</i>	6.3
<i>Ch-3</i>	8.4	<i>Ch-8</i>	2.8
<i>Ch-4</i>	7.6	<i>Ch-9</i>	6.3
<i>Ch-5</i>	7.2		

Fonte: Elaborada pelo autor.

Esses valores serão importantes para a descrição qualitativa e quantitativa dos espectros de absorção de dois fótons e dos efeitos de hiperpolarizabilidade de primeira ordem, pois ajudarão na construção do modelo de SOS para descrever os espectros e assim obter parâmetros fotofísicos que são difíceis de se determinar com espectroscopia óptica linear.

4.4 Moléculas derivadas de azometinas

As moléculas derivados de azometinas utilizadas neste trabalho de mestrado foram fornecidas pelo professor doutor Lincoln L. Romualdo e pela Mestra Glenda Máris Mesquita (ambos do Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão) e seus nomes científicos e pesos moleculares estão descritos na tabela 5 no apêndice A. A Figura 25 apresenta as estruturas moleculares dos derivados de azometinas. Essas se caracterizam por possuírem uma ligação dupla entre um átomo de carbono e um átomo de nitrogênio. A base dessa estrutura surge à partir da reação de uma cetona com um aldeído. As quatro moléculas derivadas dessa reação e que são analisadas neste trabalho de mestrado diferem entre si pelos seus grupo laterais doadores ou aceitadores de carga, os quais coordenam a transferência de carga intramolecular de acordo com a característica de eletronegatividade desses.

Figura 25 – Estruturas moleculares das moléculas derivadas de azometina.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 25, as moléculas AZO-1 e AZO-2 apresentam uma distinção entre um dos grupos laterais, e como consequência, ocorre um deslocamento do espectro de absorção linear, em que a molécula AZO-1 sofre um descolamento para o vermelho do espectro eletromagnético em relação a molécula AZO-2. Esse deslocamento é da ordem de 40 nm. O mesmo efeito ocorre se for comparado as moléculas AZO-3 e AZO-4. Para todas as moléculas, observa-se também que a absorvidade molar destas são próximas, e que o valor delas é da mesma ordem de grandeza de moléculas de azometinas já citadas na literatura.⁷²

Uma vez obtido o espectro de absorção linear, os momentos de dipolo de transição μ_{01} das quatro moléculas derivadas de azometina foram calculados utilizando a equação 4.1 e são apresentados na tabela 2, sendo que a molécula AZO-4 apresenta maior valor do momento de dipolo de transição, e a molécula AZO-3 apresenta valor menor. Assim como as amostras derivados de chalconas, nesse grupo de moléculas derivados de azometinas, também há uma amostra que possui mais de uma banda de absorção de um fóton, no caso, a amostra AZO-3 possui três bandas de 1PA. Foram calculados os momentos de dipolo de transição μ_{02} e μ_{03} utilizando a equação 4.1 obtendo os valores de 5.0 D e 5.9 D, respectivamente.

Tabela 2 – Momentos de dipolo de transição μ_{01} (em Debye) das moléculas derivadas de azometinas.

Moléculas	μ_{01} (D)	Moléculas	μ_{01} (D)
AZO-1	7.5	AZO-3	4.7
AZO-2	5.2	AZO-4	7.9

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com isso, conclui-se que os grupos laterais de uma base molecular são de extrema

Figura 26 – Estrutura molecular das moléculas derivadas de azometina.
Fonte: Elaborada pelo autor.

importância na determinação do momento de dipolo de transição de uma molécula, sendo também responsável pela absorção linear e alterações na mesma tanto na posição e números de bandas de energia quanto na amplitude das mesmas. Assim, espera-se que os grupos laterais também alterem o comportamento da molécula sob o regime de luz intensa em que efeitos ópticos não linear serão observados. No próximo capítulo, os estudos relacionados a efeitos ópticos não lineares nessas duas classes de moléculas serão apresentados junto com o modelo de SOS que descreve os espectros de absorção de dois fótons.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Introdução

Neste capítulo, os resultados e as discussões dos efeitos ópticos não lineares obtidos para as moléculas derivadas de chalconas e para as moléculas derivadas de azometinas são apresentados. Essas foram submetidas às técnicas HRS e varredura-z para a obtenção do espalhamento incoerente de segundo harmônico molecular e para as medidas dos espectros de 2PA. Os resultados serão apresentados na seguinte ordem. Primeiramente, os valores da primeira hiperpolarizabilidade, adquiridos através da técnica de Espalhamento hiper-Rayleigh para os derivados de chalconas, serão apresentados e discutidos. Posteriormente os valores da seção de choque de absorção de dois fótons obtidas utilizando a técnica de varredura-z são apresentados juntamente com os ajustes do método de SOS para este mesmo grupo de moléculas. Em seguida, mantendo este mesmo padrão de organização, os resultados da primeira hiperpolarizabilidade das moléculas derivadas de azometinas serão apresentadas e, logo após, os valores da seção de choque juntamente com as análises feitas com o método de SOS. Por final, um método fenomenológico para obtenção da primeira hiperpolarizabilidade β será descrito e comparado com os valores obtidos experimentalmente.

5.2 Derivados de chalconas

5.2.1 Introdução

As moléculas derivadas de chalconas estudadas são distintas entre si de acordo com os grupos laterais adicionados à estrutura principal (vide figura 23), as quais afetam as propriedades ópticas lineares das mesmas, como, por exemplo: os seus espectros de absorção linear, influenciados de acordo com o grupo lateral. Os efeitos ópticos não lineares também sofrem alterações provocadas por estes grupos, e isso é uma das razões pela qual caracterizações a nível de óptica não linear são executados.

5.2.2 Espalhamento hiper-Rayleigh

Os grupos laterais adicionados ou mesmo alterados em uma estrutura molecular principal tem grande influência nos efeitos ópticos lineares e não lineares, incluindo neste último, a primeira hiperpolarizabilidade molecular,⁷³⁻⁷⁵ por modificarem a distribuição de carga ao longo da estrutura conjugada. A facilidade de doar ou aceitar elétrons de um dado grupo lateral aumenta a polarizabilidade da molécula devido a sua maior ou menor facilidade em delocalizar a nuvem eletrônica quando submetida à um campo elétrico,^{76, 77} Outro fator importante na polarização das cargas é o comprimento da cadeia conjugada,

em que se espera que quanto maior for a cadeia, maior será a hiperpolarizabilidade induzida da molécula.⁷⁸

A técnica HRS usada na obtenção dos valores de β dessas amostras foi descrito na seção 3.2 do Capítulo 3. Dependências quadráticas da intensidade do sinal de espalhamento de segundo harmônico incoerente, equivalente as apresentadas na Figura 14, foram observadas para todos os derivados de chalconas apresentados nessa dissertação. A partir do procedimento de normalização, obteve-se comportamentos lineares distintos do sinal para diferentes concentrações molares dos cromóforos dissolvidos em DMSO. A cada um desses comportamentos lineares foi ajustada uma função linear da qual o coeficiente angular trazia informação da magnitude de β quando comparada a amostra de calibração (pNa). Diferentes coeficientes angulares foram obtidos, mas a dispersão dos mesmos foi muito pequena, indicando que os valores de β eram muito próximos entre os derivados.

De uma certa forma isso seria esperado, visto que os espectros de absorção linear também não foram muito alterados espectralmente entre os derivados, o que indica que a distribuição de cargas nas moléculas são aproximadas iguais. Isso pode ser entendido pelo comprimento de conjugação das moléculas, que entre elas apresentam um estrutura molecular principal igual. Comparando os coeficientes angulares com o coeficiente angular obtido com a amostra de calibração, a primeira hiperpolarizabilidade β foram calculadas com a Eq. 3.8 e são apresentados na figura 27 como gráfico de barras e comparadas com a amostra de referência o pNa.

Figura 27 – Representação dos valores da primeira hiperpolarizabilidade β das amostras derivadas de chalconas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Mesmo os valores de β não sendo altos e nem muito diferentes entre si, tentou-se fazer uma análise entre os mesmos a fim de associar os valores as suas respectivas estruturas moleculares, levando em conta o comprimento de conjugação e a eletronegatividade dos grupos laterais. Associando os valores de β com suas respectivas estruturas moleculares, primeiramente, observa-se uma tendência relacionada ao grupo lateral que se encontra na posição *orto*. Na maioria das moléculas, observa-se que os valores de β são levemente maiores se comparados ao radical equivalente na posição *para*, ou seja, nas equivalentes tautoméricas: $Ch-1 \leftrightarrow Ch-2$, $Ch-7 \leftrightarrow Ch-8$ e, muito mais evidente, nas $Ch-5 \leftrightarrow Ch-6$. Essa tendência pode ser não tão evidente para alguns derivados se for considerado a barra de erro experimental, determinando uma equivalência entre β s nos derivados tautoméricos contendo **Flúor** e **O-CH₃**.

No entanto, essa característica é oposta para as moléculas $Ch-3 \leftrightarrow Ch-4$. Isso pode estar provavelmente relacionado com a baixa eletronegatividade do grupo lateral em relação aos outros grupos laterais dos outros derivados de chalcona. Neste caso, o grupo lateral das amostras $Ch-3$ e $Ch-4$ é o átomo de **Bromo**, o qual possui eletronegatividade menor que o **Cloro**, o **Oxigênio** e o **Flúor**. Ou seja, acredita-se que a distribuição de carga das moléculas $Ch-3$ e $Ch-4$ seja distinta se comparada aos outros derivados de chalcona, visto que o átomo **Br** acaba se tornando, para essa molécula, um doador de elétrons na estrutura. Para esse caso, o eixo do momento de dipolo elétrico permanente está orientado em relação ao oxigênio com a ligação dupla (vide figura 28). Assim sendo, a amostra $Ch-3$ que contém esse átomo na posição *para*, possui uma polarizabilidade maior que na posição *orto*, devido a diferença entre o comprimento de conjugação entre ambas. Essa explicação aparentemente seria a mais intuitiva, pois relaciona a mudança do valor de β com o comprimento de conjugação, levemente diferente entre ambas.

Figura 28 – Representação ilustrativa dos momentos de dipolo elétrico relacionados com a primeira hiperpolarizabilidade β das amostras derivadas de chalconas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Já para as moléculas com átomo de **Cloro**, **Flúor** e **O-CH₃**, um comparativo entre os comprimentos de conjugação também pode ser feito de forma equivalente ao caso dos derivados com átomo de **Bromo**. Entretanto, nessas moléculas, devido à proximidade

dos valores da eletronegatividade com o átomo de **Oxigênio**, ocorre uma competição entre quem será doador ou aceitador de cargas, enfraquecendo assim a magnitude do dipolo elétrico no eixo principal da molécula e tornando indistinguível a influência do átomo nas posições *orto* e *para*. Nesse caso, o eixo do dipolo elétrico pode estar orientado de outra forma, na direção do grupo **NH**. Seguindo a mesma explicação, a polarizabilidade da amostra estaria orientada como na figura 29). Esse é apenas um modelo intuitivo baseado na eletronegatividade dos radicais e na distribuição d cargas do estado fundamental dessas moléculas. Para a confirmação dessas distribuições de carga para se explicar os efeitos, um estudo a nível de Química Quântica seria mais do que necessário, pois esse engloba distribuições de carga e a geometria dos derivados em tal solvente.

Figura 29 – Representação ilustrativa da polarização das amostras derivadas de chalconas. Fonte: Elaborada pelo autor.

O baixo valor de β para a amostra *Ch-5* também pode ser explicada por esse modelo. A disputa entre o átomo de **Cl** e **O** leva a uma distribuição de carga bastante homogênea, enfraquecendo a polarizabilidade da molécula. No entanto, substituindo o átomo de **Cl** pelo **F**, sendo que o último é mais eletronegativo, a distribuição de carga negativa é fortalecida para este átomo, ficando mais evidente quando se encontra na posição *orto*, aumentando a polarizabilidade da amostra.

Outro efeito que pode estar acontecendo é a distorção da estrutura molecular das amostras *Ch-1*, *Ch-2*, *Ch-3*, *Ch-4*, *Ch-5*, e *Ch-6*. A alteração dos grupos laterais pode causar uma torção na ligação do anel benzênico do radical com estrutura molecular por completo, fazendo com que estas moléculas não estejam mais contidas em um plano único, como mostram alguns estudos.^{79, 80} Consequentemente, a polarizabilidade da amostra não segue a regra de que aumentando a eletronegatividade do grupo lateral a polarização será maior. Nesse caso, a conjugação da molécula pode ser fortemente afetada, pois torções no eixo molecular principal tendem a reduzir o comprimento de conjugação, reduzindo assim a magnitude do momento de dipolo elétrico. Além disso, resultados similares foram observado por Goto, Y. *et al.*^{65, 81, 82}

É importante notar o alto valor de β para as moléculas *Ch-7* e *Ch-8*, em que o grupo

lateral é similar, no entanto, além da posição do grupo lateral, *Ch-7* contém uma ligação CH_3 a mais. Mesmo assim, essas diferenças não implicam em grande variabilidade do valor de β , sendo que ambas apresentam valores próximos da molécula de referência *pNa*. A amostra *Ch-9* não possui um isômero para comparação da alteração de posicionamento do grupo lateral. Apesar disso, devido ao grupo NO_2 ser um aceitador de elétrons, irá ocorrer um efeito similar às moléculas *Ch-1*, e *Ch-5*, e portanto, o valor de β é relativamente baixo, sendo inferior ao da amostra *Ch-1*. Cálculos de química quântica serão necessários para averiguar as explicações dadas nos parágrafos anteriores. Os mesmos estão começando a serem elaborados pelos fornecedores dessas moléculas.

5.2.3 Seção de choque de absorção de dois fótons

Os espectros das seções de choque de absorção de dois fótons, σ_{2PA} , das amostras derivados de chalconas foram obtidas através da técnica de varredura-z absorptiva no regime temporal de femtossegundos, essa descrita na seção 3.3 do Capítulo 3. Essas moléculas foram dissolvidas em dimetilsulfóxido (DMSO) em concentrações elevadas. Curvas de assinatura Z como as apresentadas no Capítulo 3 e seus respectivos ajustes com a Eq. 3.9 foram feitos para cada comprimentos de onda usado na investigação. Uma vez obtido as curvas de transmitância normalizada para cada comprimento de onda e para cada um dos derivados de chalconas, foram construídos os espectros das seções de choque de absorção de dois fótons. Os resultados obtidos (símbolos) estão apresentados nas figuras 30, 31, 32, 33, 34 e 35.

Além dos valores das seções de choque de absorção de dois fótons experimentais, foram adicionado os ajustes fenomenológicos utilizando o método de soma sobre estados (SOS) e a absorptividade molar de cada derivado de modo a verificar alguma correlação entre os espectros de absorção de um e dois fótons. Foi mantido um padrão nos gráficos em que a linha contínua em preto representa o ajuste do método SOS, os círculos vermelhos são os dados experimentais da seção de choque de absorção de dois fótons com os seus respectivos erros associados, e a linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear, representado pela absorptividade molar. Os eixo-X inferior, e eixo-Y esquerdo formam o plano de representação dos dados experimentais de 2PA e do método SOS. Já os eixos eixo-X superior e eixo-Y direito formam o plano do espectro de absorção linear. Os resultados foram agrupados em pares para facilitar comparações, de forma que cada par de figura consiste em amostras na posição *para* e *orto* respectivamente. As discussões serão apresentadas primeiramente analisando estes pares, baseando-se na posição dos grupos laterais, e posteriormente comparando amostras com grupos laterais distintos. Além disso, ao final desta subseção, os valores dos momentos de dipolo, provenientes dos ajustes por SOS, de todas as amostras derivados de chalconas são apresentadas na tabela 3. As amostras *Ch-1*, *Ch-2*, *Ch-3*, *Ch-4*, *Ch-5* e *Ch-6* apresentam bandas de energia associadas à um sistema de três níveis de energia, portanto, para realizar o ajuste através do método

de SOS, foi utilizado a seguinte equação:

$$\sigma_{2PA} = B \left(\frac{\Delta\mu_{01}^2\mu_{01}^2\Gamma_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \frac{\mu_{12}^2\mu_{01}^2\Gamma_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \frac{\mu_{13}^2\mu_{01}^2\Gamma_{03}}{(\nu_{03} - 2\nu)^2 + \Gamma_{03}^2} \right) \quad (5.1)$$

sendo que B é uma constante, Γ_{0n} é o a meia largura à meia altura, ν é a frequência de excitação, ν_{gi} é a frequência de transição do estado g para i , sendo que neste caso i pode assumir os valores $i = 1, 2$ e 3 , e g pode assumir os valores $g = 0, 1$.

O par de amostras *Ch-1* e *Ch-2* que contém como radical o átomo de **Flúor**, respectivamente nas posições *para* e *orto*, apresenta em seus espectros de absorção de dois fótons duas bandas de absorção bastante evidentes, seguidas pelo efeito de engrandecimento ressonante na região mais para o azul do espectro. Nesses espectros, vide Figura 30, se observa que a banda de absorção de dois fótons menos energética apresenta um máximo em aproximadamente 635 nm e outra mais energética em aproximadamente 565 nm, isso pode ser observado em ambas as moléculas. A menos energética, apresenta uma correspondência com a banda de menor energia observada no espectro de absorção de um fóton. Isso é um indicativo que essa transição eletrônica ocorre tanto pela absorção de um fóton quanto pela dois fótons. Já a banda mais energética não apresenta uma correspondente no espectro de absorção linear, indicando que este estado de transição não é acessível pela absorção de um fóton, sendo permitida apenas por dois fótons. O interessante dessa última banda é que ela aparece na maioria dos derivados de chalcona presentes nessa dissertação, como será visto adiante na apresentação dos outros espectros, e parece estar associada ao grupo fenilsulfonilamina.

Figura 30 – Seções de choque de 2PA experimentais das amostras *Ch-1* e *Ch-2* (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É interessante notar que as seções de choque de absorção de dois fótons na banda mais energética é maior do que a seção de choque da banda menos energética para ambas as amostras, e que a seção de choque da molécula com o átomo de **F** na posição *para* é levemente maior do que na posição *orto*. Isso pode ser explicado pela leve diferença no comprimento de conjugação entre ambas as amostras. O derivado de chalcona *Ch-1* apresenta valor máximo de 13 GM para a banda menos energética e 16 GM para a mais energética. A amostra *Ch-2* apresentou os valores máximos de 11 e 12 GM para as bandas menos e mais energéticas respectivamente. Estes valores são da mesma ordem de grandeza que os reportados na literatura para algumas moléculas derivadas de chalconas similares, apresentadas nos estudos realizados por Luiz Abegão²⁹ e Patil.⁸³

O par de amostras *Ch-3* e *Ch-4* apresenta uma comportamento similar às amostras *Ch-1* e *Ch-2*, sendo que ambas possuem duas bandas de absorção de dois fótons. A amostra *Ch-3* contém um máximo de seção de choque de 2PA centrado em 638 nm, sendo o seu corresponder no espectro de absorção linear a banda com o máximo de absorção centrado em 320 nm. Ou seja, este é um estado permitido por 1PA e também por 2PA. Além disso, esta amostra apresenta uma seção de choque de 2PA significativa em 570 nm. Essa banda não fica evidente no espectro de 2PA, mas é necessário no modelo de SOS adicioná-la para se descrever a amplitude das seções de choque de absorção de dois fótons na região compreendida entre 530 nm e 600 nm. Esta banda não está presente no espectro de absorção linear, ou seja, é um estado permitido apenas por absorção de dois fótons. No entanto, a seção de choque neste comprimento de onda é menor que o valor de 13 GM, sendo mais baixo do que a seção de choque de 19 GM proveniente da banda de menor energia.

Figura 31 – Seções de choque de 2PA experimentais das amostras *Ch-3* e *Ch-4* (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A amostra *Ch-4* apresenta as duas bandas com máximos de 2PA bem mais definidos, similares aos apresentados para as *Ch-1* e *Ch-2*, sendo uma centrada em 557 nm com valor máximo da seção de choque de 2PA de 15 GM, e a outra banda centrada em 626 nm com valor de 11 GM. Esta, com frequência de excitação menor, é um estado atingido também por 1PA, e a outra sendo um estado atingido apenas por 2PA. Pode-se observar para esses dois tautômeros uma diferença entre eles não observada para o caso das *Ch-1* e *Ch-2*. Como explicado na seção anterior para o espalhamento de segundo harmônico incoerente, o átomo de **Bromo** apresenta uma eletronegatividade menor que o **Oxigênio** e, com isso, este acaba se tornando, para essa molécula, um doador de elétrons na estrutura. No caso do átomo de **Br** na posição *para*, a carga distribuída na molécula é mais assimétrica. Se a molécula apresenta mais assimetria de carga, estados de mesma paridade são menos observados nesse tipo de moléculas. Isso pode ser uma explicação que torna a segunda banda mais energética com seção de choque de absorção bem menor. Em outras palavras, essa mudança de comportamento em relação a amostras *Ch-4* se distingue unicamente pela mudança de posição do átomo **Br**. A banda de maior energia demonstra uma certa relação com a distribuição simétrica de carga na estrutura da molécula, como é previsto pela regra de seleção. Conclui-se então que o átomo de **Br** na posição *orto* possui uma densidade de carga mais homogênea na conjugação em relação à posição *para*.

As amostras *Ch-5* e *Ch-6* apresentam duas bandas de 2PA (vide figura 32), similar aos efeitos observados para *Ch-1* e *Ch-2*. A amostra *Ch-5* possui um máximo de absorção em 653 nm com $\sigma_{2PA} = 15$ GM e outro máximo em 537 nm com $\sigma_{2PA} = 18$ GM. A *Ch-6*, que contém o átomo de **Cl** na posição *orto*, apresenta os seus máximos centrados em 632 nm com $\sigma_{2PA} = 9$ GM e 562 nm com $\sigma_{2PA} = 11$ GM. A banda de menor energia tem sua correspondência no espectro de 1PA, no entanto, o segundo máximo é um estado permitido apenas por 2PA e proibido por 1PA, similar aos observados nos derivados descritos anteriormente.

A figura 33 apresenta o espectro de absorção de dois fótons para a molécula *Ch-7*. Nesse espectro observa-se além do efeito de engrandecimento por ressonância, a presença de uma única banda de absorção de dois fótons. Esta banda está centrada em 720 nm, que é o dobro do comprimento de onda do valor máximo de absorção por um fóton (linha tracejada azul), essa centrada em 362 nm. Diferentemente das outras amostras derivados de chalconas, *Ch-7* indica a presença de apenas um estado na região do visível e que esse é permitido por um e dois fótons. Essa também apresenta um valor máximo de seção de choque de 2PA maior do que as outras amostras analisadas, atingindo 30 GM, revelando que o grupo lateral dessa molécula aumenta a deslocalização eletrônica. É interessante mencionar que esse derivado também apresentou um dos maiores valores de β , juntamente com a *Ch-8*. A ausência da segunda banda mais energética, a qual é visualizada na maioria das outras chalconas em torno de 550 nm, pode ser explicada pelo fato de que o efeito de engrandecimento possa estar se sobrepondo a mesma.

Figura 32 – Seções de choque de 2PA experimentais das amostras *Ch-5* e *Ch-6* (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 33 – Seções de choque de 2PA experimentais da amostra *Ch-7* (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido ao fato do espectro de absorção de dois fótons apresentar uma única banda, o modelo fenomenológico de SOS utilizado para descrever esse espectro apresenta a supressão de um estado, se comparado ao SOS utilizado para descrever os derivados anteriores. Sendo assim, por simplicidade, o modelo utilizado considera um termo que descreve a banda permitida por uma transição de dois fótons na região do visível e mais um termo associado a uma transição na região do UV combinada com o termo de engrandecimento por ressonância. Em outras palavras, foi usado a Eq. 2.48 com um termo (Lorentziana) a menos.

A amostra *Ch-8* foi a que apresentou características bastante distintas das outras moléculas derivadas de chalconas. A começar pelo espectro de absorção linear que possui

Figura 34 – Seções de choque de 2PA experimentais da amostra *Ch-8* (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

duas bandas evidenciadas. A de menor energia está centrada em 362 nm, e a de maior energia está centrada em 310 nm. Na figura 34 observa-se que ambas estas bandas são permitidas por 2PA, que estão centradas em 700 nm e 626 nm respectivamente. Seus máximos valores de σ_{2PA} são 5 GM e 8 GM respectivamente. Além dessas duas bandas permitidas por absorção de um e dois fótons, essa amostra apresenta novamente uma banda permitida pela 2PA centrada em 550 nm, mesma banda que surge nas outras chalconas. Essa banda apresenta uma σ_{2PA} de 23 GM, sendo relativamente maior do que as outras duas. Esse maior valor pode estar associado com a superposição dessa banda com o efeito de engrandecimento de ressonância. Sendo assim, três bandas de 2PA surgem para esse derivado. Um dos estados não é permitido por 1PA, o que demonstra que o estado atingido nessa absorção é mais localizado e que a distribuição de cargas desse orbital é bastante homogênea. Apesar de o grupo lateral OCH_3 ser um doador de carga, a estrutura molecular pode estar sofrendo uma distorção para fora do eixo principal da conjugação, não sendo mais plana, e, conseqüentemente, acarretando em uma ‘quebra’ da conjugação da molécula, forçando uma distribuição mais homogênea de carga e assim diminuindo os valores de seção de choque na região do visível. Devido a um maior número de bandas de absorção, para aplicar o método de SOS foi utilizado a seguinte equação:

$$\sigma_{2PA} = B \left(\frac{\Delta\mu_{01}^2\mu_{01}^2\Gamma_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{\Delta\mu_{02}^2\mu_{02}^2\Gamma_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \times \right. \\ \left. \frac{\mu_{13}^2\mu_{01}^2\Gamma_{03}}{(\nu_{03} - 2\nu)^2 + \Gamma_{03}^2} + \frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \frac{\mu_{14}^2\mu_{01}^2\Gamma_{04}}{(\nu_{04} - 2\nu)^2 + \Gamma_{04}^2} \right) \quad (5.2)$$

sendo que B é uma constante, Γ_{0n} é o perfil lorentziano, ν é a frequência de excitação, ν_{gi} é a frequência de transição do estado g para i , sendo que neste caso i pode assumir os valores $i = 1, 2, 3, 4$ e g pode assumir os valores $g = 0, 1$.

A figura 35 apresenta o espectro de absorção de dois fótons para o derivado de chalcona que apresenta em sua estrutura o radical NO_2 . Nesse espectro pode se observar uma semelhança entre a banda de absorção de um fóton e a de dois fótons, na qual, o número de estados acessíveis por dois fótons para ter o seu correspondente no espectro de um fóton.

A amostra *Ch-9* tem uma estrutura relativamente diferente das demais. Primeiramente, o grupo lateral se encontra em uma posição *meta*, sendo que o grupo lateral é composto por um NO_2 com a ligação simples $\text{N}-\text{O}$. Ou seja, nessa ligação ocorre uma falta de compartilhamento de elétrons entre estes dois átomos. Essa estrutura causa um efeito de competição de aceitador de elétrons entre este grupo lateral e o átomo **O**, gerando uma distribuição de carga relativamente homogênea. Como resultado, a seção de choque da banda de menor energia permitida por dois fótons, centrada em 610 nm, apresenta um valor de 8 GM, que é um estado permitido por 1PA. Já a banda de maior energia permitida por dois fótons, centrada em 570 nm, apresenta um valor de 16 GM, e não é permitida por 1PA (vide figura 35). Essa banda é a mesma correspondente as outras chalconas.

Figura 35 – Seções de choque de 2PA experimentais da amostra *Ch-9* (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a análise individual de cada grupo de chalconas, ou mesmo as que não apresentavam um par isomérico, com o modelo fenomenológico de SOS, foi possível obter parâmetros espectroscópicos importantes relacionados as bandas e amplitudes que compunham o espectro de absorção de dois fótons. É importante lembrar aqui que cada banda de absorção teve seus parâmetros identificados de forma independente, sendo que eles não influenciam fortemente na composição das outras bandas. Isso se deve ao fato de que foi possível obter independente da medida de absorção de dois fótons o momento de dipolo elétrico de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado através

do espectro de absorção linear. Com a análise usando-se o modelo de SOS se quantificou os momentos de dipolo elétrico de transição e a diferença dos momentos de dipolo permanente, esses responsáveis por cada uma das transições com os valores apresentados na tabela 3.

Devido a particular característica que as amostras *Ch-8* e *Ch-9* apresentam, os dados coletados mostram que além dos momentos de dipolo apresentados nessa tabela, também foram obtidos os momentos de dipolo de transição μ_{02} com os respectivos valores 2.9 D e 6.0 D. Também para essas duas moléculas, foram obtidos os valores da diferença de momento de dipolo permanente entre o estado fundamental e o segundo estado excitado $\Delta\mu_{02}$, cujo os resultados são 8.2 D e 3.6 D, respectivamente, e o momento de dipolo de transição do primeiro estado excitado para um quarto estado excitado μ_{14} cujo os valores são de 10.0 D e 25.0 D respectivamente.

Tabela 3 – Momentos de dipolo (em Debye) obtidos dos ajustes de SOS das moléculas derivadas de chalconas.

Moléculas	μ_{01} (D)	$\Delta\mu_{01}$ (D)	μ_{12} (D)	μ_{13} (D)
<i>Ch-1</i>	6.5	5.2	4.4	4.5
<i>Ch-2</i>	7.2	3.8	4.1	4.5
<i>Ch-3</i>	8.4	4.8	3.2	5.0
<i>Ch-4</i>	7.6	4.3	4.4	4.4
<i>Ch-5</i>	7.3	5.1	2.3	3.7
<i>Ch-6</i>	6.4	4.6	4.0	4.0
<i>Ch-7</i>	6.7	9.3	7.8	-
<i>Ch-8</i>	2.8	5.8	-	10.2
<i>Ch-9</i>	1.0	1.0	-	22.5

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.4 Considerações parciais

As amostras derivadas de chalconas estudadas apresentam algumas características recorrentes. Uma delas é a presença de uma banda de absorção de dois fótons centrada em torno de 550 nm em todas as amostras derivadas de chalconas, sendo que esta banda não está presente no espectro de absorção de um fóton. Comparando as amostras *Ch-1*, *Ch-2*, *Ch-5* e *Ch-6*, observa-se que a intensidade dessa banda é menor quando o átomo das moléculas se encontra na posição *orto* em relação a posição *para*, e é maior na amostra *Ch-4* do que na *Ch-3*, ou seja, a presença do átomo de **Br** apresenta uma relação contrária às outras. Este comportamento é inverso em relação à primeira hiperpolarizabilidade β , em que foi observado um valor maior de β quando os átomos de **F** e **Cl** se encontram na posição *orto* do que na posição *para*. Esse mesmo efeito contrário ocorre quando se comparam os valores de β e σ_{2PA} da banda mais energética para as amostras *Ch-1* com *Ch-3* com *Ch-5*, e *Ch-2* com *Ch-4* com *Ch-6*, nas quais os valores de β aumentam quando a intensidade do pico de σ_{2PA} diminui (vide figura 36).

Figura 36 – Gráfico do máximo da seção de choque 2PA da banda mais energética ($2PA^+$) e banda menos energética ($2PA^-$) relacionada com β .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas amostras *Ch-1*, *Ch-2*, *Ch-3* e *Ch-4*, *Ch-5* e *Ch-6*, também foi observado que a intensidade do pico de σ_{2PA} da banda menos energética é maior quando o átomo está na posição *para* do que na posição *orto*. Esse fenômeno era esperado, pois alguns estudos⁸⁴ mostram que o aumento do comprimento de conjugação da molécula causa um aumento de σ_{2PA} com é apresentando de forma ilustrativa na figura 37).

Figura 37 – Representação ilustrativa do comprimento de conjugação para um elétron na estrutura da amostra derivada de chalcona com bromo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É interessante notar que esse efeito fica evidenciado na amostra *Ch-7*, cuja seção de choque de 2PA possui o maior valor, atingindo 30 GM, sendo que sua estrutura possui a maior conjugação comparando os derivados de chalconas estudados. Outra característica recorrente é a similaridade entre a diferença de momento de dipolo de transição $\Delta\mu_{01}$ com a intensidade de pico de σ_{2PA} da banda menos energética e com a primeira hiperpolarizabilidade β (vide figura 38), em que se observa um agrupamento das moléculas *Ch-1*, *Ch-2*, *Ch-3*, *Ch-4*, *Ch-5* e *Ch-6* tanto para σ_{2PA} quanto para β , indicando

a dependência desses parâmetros. Comparando as amostras *Ch-1* com *Ch-2*, *Ch-3* com *Ch-4*, e *Ch-5* com *Ch-6*, observa-se que os valores de $\Delta\mu_{01}$ são maiores para as moléculas cujo átomo do grupo lateral se encontra na posição *para* do que na posição *orto*.

As amostras *Ch-8* e *Ch-9*, apresentam um espectro de absorção linear diferentes, mostrando a presença de duas bandas de absorção de 1PA. Consequentemente, os espectros de absorção de 2PA são diferentes, onde se observa a presença de três bandas de absorção de 2PA.

Figura 38 – Gráfico da primeira hiperpolarizabilidade β e do máximo da seção de choque de 2PA da banda menos energética ($2PA^-$) e em função de $\Delta\mu_{01}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Derivados de azometinas

5.3.1 Introdução

As azometinas são compostos químicos que surgem da reação de uma cetona com um aldeído, tendo como produto final um composto característico por possuir uma ligação dupla entre o composto orgânico metilidino com um átomo de nitrogênio, mais os radicais. Os compostos derivados de azometinas analisados neste trabalho diferem entre si apenas pelos grupos laterais (vide figura 25). Este grupos laterais se classificam por serem doadores ou aceitadores de elétrons, sendo, por exemplo, o NO_2 um aceitador de elétrons. Já os radicais NC_4H_{10} , OCH_3 e OH são em geral doadores de elétrons.

Para esses compostos, um estudo similar ao apresentado para os derivados de chalcona foi executado. Ou seja, uma caracterização completa dos efeitos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem. Seguindo a mesma estrutura de apresentação dos

resultados mostrado para as chalconas, nessa seção, serão descritos os efeitos primeiramente associados a primeira hiperpolarizabilidade e após os relativos a segunda.

5.3.2 Espalhamento hiper-Rayleigh

A técnica HRS foi a mesma usada para os derivados de chalcona descrita na seção 3.2 do Capítulo 3. Novamente, dependências quadráticas da intensidade do sinal de espalhamento de segundo harmônico incoerente, equivalente as apresentadas na Figura 14, foram observadas para todos os derivados de azometinas. Seguindo o procedimento de normalização, comportamentos lineares distintos do sinal para diferentes concentrações molares dos cromóforos dissolvidos em DMSO foram observados. O ajuste com uma função linear forneceu um coeficiente angular que descreve a magnitude de β quando comparada a amostra de calibração (pNA). Diferentes coeficientes angulares foram obtidos, mas, ao contrário dos derivados de chalcona, a dispersão dos resultados dependeu significativamente da energia da primeira banda de absorção, indicando que os valores de β sofrem uma amplificação quando o banda de menor energia se desloca para o vermelho. Analogamente à subseção 5.2.2, as hiperpolarizabilidades de primeira ordem dos derivados de azometinas estão apresentados na figura 39.

Figura 39 – Representação dos valores da primeira hiperpolarizabilidade β das amostras derivadas de azometinas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Estes resultados mostram uma grande discrepância entre o composto AZO-3 e os outros compostos. O alto valor da primeira hiperpolarizabilidade β da amostra AZO-3 se deve principalmente à propriedade desta molécula de absorver na região do comprimento

de onda espalhado, ou seja 532 nm⁸⁵ (comprimento de onda correspondente à geração de segundo harmônico). Além disso, essa banda de energia está mais próxima ao valor de energia de um fóton de 1064 nm, o que de uma certa forma também acarreta um leve aumento do efeito devido a processos de engrandecimento por ressonância. O espectro de absorção linear foi apresentado na figura 26c, em que três bandas de absorção linear são visualizadas, sendo que duas delas estão parcialmente sobrepostas. Nessa molécula, o grupo lateral NO₂ entra como aceitador de carga e os grupos laterais NC₄H₁₀ e OH como doadores, com isso, observa-se três bandas de energia permitidos por 1PA, diferentemente das amostras AZO-1, AZO-2 e AZO-4, as quais possuem apenas um estado excitado permitido por 1PA na região do visível.

Este efeito pode ser confirmado observado-se e analisando os outros compostos. Por exemplo, a AZO-1, apresenta a banda de menor energia um pouco mais deslocada para o vermelho que o caso das moléculas AZO-2 e AZO-4, e devido a isso, absorve o comprimento de onda de 532 nm, mas com menor intensidade que o composto AZO-3. Consequentemente, a AZO-1 apresenta o segundo maior valor de β atingindo 40×10^{-30} esu. Além disso, outra característica observada é que para o grupo aceitador NO₂, a eficiência dos grupos doadores aumenta conforme a ordem OH < NC₄H₁₀, efeito similarmente observado por Cheng et al., no caso: OH < OCH₃ < N(CH₃)₂.^{78, 86} Nesses estudos, a diferença dos valores de β entre OH e OCH₃ é significativamente menor que entre OCH₃ e N(CH₃)₂. Nessa dissertação de Mestrado, observa-se que a amostra AZO-2 possui uma baixa hiperpolarizabilidade devido aos seus grupos laterais serem o OCH₃ e OH, e a amostra AZO-1 possui hiperpolarizabilidade maior que a molécula de referência pNa, sendo que seus grupos laterais são OCH₃ e NC₄H₁₀, estando de acordo com os resultados obtidos por Cheng et al..

5.3.3 Seção de choque de 2PA

Analogamente às amostras derivados de chalconas, a seção de choque de absorção de dois fótons foram obtidas para as moléculas derivados de azometinas através da técnica de varredura-z por absorção. Os resultados estão graficados na figura 40 e seguem o mesmo padrão de configuração de cores que a subseção dos resultados das amostras derivados de chalconas. Da mesma, usando o modelo de SOS, foi possível obter com os ajustes fenomenológicos os momentos de dipolo elétrico permanente e de transição, e esses serão apresentados posteriormente na tabela 4.

Analisando estes gráficos, à primeira vista observa-se que os estados permitidos por 1PA também são permitidos por 2PA para as amostras AZO-1, AZO-3 e AZO-4, mas esta característica não é observado na amostra AZO-2 provavelmente devido aos grupos laterais OCH₃ e OH serem doadores de carga, com efetividade para doar cargas muito próximas entre elas,⁸⁷ o que colabora para homogeneizar a distribuição de carga

na estrutura molecular mantendo a regra de seleção para moléculas com distribuição de cargas simétricas.

Figura 40 – Espectros das seções de choque de 2PA experimentais das amostras derivadas de azometinas (símbolo) e (linhas preta sólida) o ajuste fenomenológico obtido com o modelo SOS. A linha tracejada em azul representa o espectro de absorção linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para esse grupo de moléculas não foram observados na região espectral estudada estados excitados atingidos por 2PA que não eram atingido por 1PA. As amostras AZO-1 e AZO-4 apresentam seção de choque de 2PA máxima de 14 e 13 GM, centradas em 760 e 770 nm respectivamente. Além disso, ao final desta subseção, os valores dos momentos de dipolo, provenientes dos ajustes por SOS, de todas as amostras derivados de azometinas são apresentadas na tabela 4. As amostras AZO-1, AZO-2 e AZO-4 apresentam bandas de energia associadas à um sistema de dois níveis de energia, portanto, para realizar o ajuste através do método de SOS, foi utilizado a seguinte equação:

$$\sigma_{2PA} = B \left(\frac{\Delta\mu_{01}^2 \mu_{01}^2 \Gamma_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \frac{\mu_{12}^2 \mu_{01}^2 \Gamma_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2} \right) \quad (5.3)$$

sendo que B é uma constante, Γ_{0n} é o perfil lorentziano, ν é a frequência de excitação, ν_{gi} é a frequência de transição do estado g para i , sendo que neste caso i pode assumir os valores $i = 1, 2$ e g pode assumir os valores $g = 0, 1$.

É interessante notar que a combinação dos grupo laterais dessas amostras são bastante parecidos em termos de distribuição de carga, o que afeta tanto a seção de choque de 2PA quanto a primeira hiperpolarizabilidade β , evidenciando que comportamento óptico destas amostras é praticamente igual.

A amostra AZO-3 apresenta características peculiares em relação às azometinas estudadas neste trabalho de Mestrado. Uma destas características é o máximo valor da seção de choque de 2PA da banda menos energética, atingindo 55 GM com comprimento de onda centralizada em 914 nm. Este valor chega a ser três vezes maior do que a azometina AZO-1. Além disso, ela apresenta duas outras bandas de 2PA, correspondendo a uma transição para um segundo e terceiro estados excitados, sendo que a diferença de momento de dipolo permanente $\Delta\mu_{02}$ é determinada pela curva no ajuste SOS. O segundo estado excitado está bastante próximo do primeiro estado excitado, sendo que ambos ainda tem uma baixa influência do engrandecimento ressonante. Já o terceiro estado excitado se encontra mais próximo da ressonância, o que pode influenciar a magnitude e assim deslocar a terceira banda de 2PA para o azul, se comparada ao mesmo estado no espectro de 1PA. Uma vez determinado o número de estados associados ao espectro de 2PA para esse composto, a equação 5.4 foi usada para modelar o espectro de 2PA, e com isso foi possível obter os momentos de dipolo com o método de SOS utilizado:

$$\sigma_{2PA} = B \left(\frac{\Delta\mu_{01}^2 \mu_{01}^2 \Gamma_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{\Delta\mu_{02}^2 \mu_{02}^2 \Gamma_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{\Delta\mu_{03}^2 \mu_{03}^2 \Gamma_{03}}{(\nu_{03} - 2\nu)^2 + \Gamma_{03}^2} + \frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \frac{\mu_{14}^2 \mu_{01}^2 \Gamma_{04}}{(\nu_{04} - 2\nu)^2 + \Gamma_{04}^2} \right) \quad (5.4)$$

sendo que B é uma constante, Γ_{0n} é o perfil lorentziano, ν é a frequência. Esse mesmo efeito também ocorre para os resultados de $\Delta\mu_{03}$ e μ_{03} . Quanto maior a diferença entre um estado virtual e o estado real, menor será o efeito de engrandecimento ressonante, ou seja, os valores do momento de dipolo de transição do estado inicial para o final será baixo.

Tabela 4 – Momentos de dipolo (em Debye) obtidos dos ajustes de SOS das moléculas derivadas de azometinas.

Moléculas	μ_{01} (D)	$\Delta\mu_{01}$ (D)	μ_{12} (D)
AZO-1	7.5	4.2	6.2
AZO-2	5.2	0.8	3.0
AZO-3	4.7	14.0	-
AZO-4	7.9	4.5	3.9

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a amostra AZO-3 também foram determinados os valores de $\mu_{02} = 5.0$ D e $\mu_{03} = 5.9$ D utilizando o mesmo método para determinar μ_{01} . Por apresentar três bandas de energia, foi necessário determinar os momentos de dipolo $\Delta\mu_{02}$, $\Delta\mu_{03}$ e μ_{14} empregando o método de SOS, cujos respectivos valores obtidos fora: $\Delta\mu_{02} = 4.5$ D, $\Delta\mu_{03} = 15.0$ D e $\mu_{14} = 8.0$ D.

5.3.4 Considerações parciais

Comparando os grupos laterais dos derivados AZO-1, AZO-2, AZO-3 e AZO-4, observa-se que a efetividade do NC_4H_{10} em doar cargas para OCH_3 é semelhante à efetividade do NO_2 em aceitar cargas de OH (vide figura 41). A alta efetividade em doar cargas por parte do NC_4H_{10} e a alta facilidade em aceitar cargas por parte do NO_2 eleva os valores da seção de choque de 2PA do composto AZO-3 à cerca de três vezes em relação a AZO-1 e AZO-4. Além disso, influencia significativamente o espectro de absorção linear, deslocando o mesmo para comprimentos de onda mais para o vermelho do espectro eletromagnético. Sendo assim, o resultado da seção de choque de 2PA para a AZO-3 corrobora com um aumentando significativo do valor da primeira hiperpolarizabilidade β . Essa é aumentada em média dez vezes em relação à amostra de referência pNa e aos outras azometinas. A amostra AZO-2 apresenta uma seção de choque de 2PA baixo na região analisada, mas apresenta absorção de um fóton nessa mesma região, fundamentando que esta amostra obedece a regra de seleção para um sistema cuja função de onda que a descreve é par. Essa paridade ocorre devido à semelhante efetividade em doar cargas que os grupos laterais OCH_3 e OH têm.

Figura 41 – Efetividade em doar ou aceitar cargas de alguns grupos laterais.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como conclusão, foi observado que para as amostras derivadas de azometinas, ficou mais evidente a influência dos grupos laterais doadores e aceptadores de carga, se comparados com os mesmos estudos para os derivados de chalcona. Notou-se que na maioria das azometinas, houve uma concordância entre o espectro de 1PA e 2PA, o que é esperado em moléculas com uma distribuição de carga assimétrica. Nesse caso,

essa assimetria de cargas têm grande influência no valor da seção de choque de 2PA e também na hiperpolarizabilidade β , assim como afeta os valores dos momentos de dipolo de transição e também da diferença de momentos de dipolo permanente. Fica claro que os valores de momento de dipolo de transição da banda menos energéticas μ_{01} não sofrem grande alteração entre as azometinas, no entanto, a diferença entre os momentos de dipolo permanente do estado fundamental e primeiro estado excitado $\Delta\mu_{01}$ apresenta valores bastante variados entre estas amostras.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nessa dissertação, foram observados e caracterizados efeitos ópticos lineares e não lineares em treze novos compostos orgânicos, sendo nove amostras derivadas de chalconas (molécula base) e quatro amostras derivadas de azometinas (molécula base). Um ponto especial foi que nenhuma delas apresentou emissão de fluorescência como seria esperado devido à estrutura pouco rígida dessas moléculas, o que facilita a relaxação não radiativa em sistemas orgânicos. Os principais efeitos ópticos observados correspondem à segunda e terceira ordem da polarizabilidade, sendo esses efeitos ópticos não lineares dependentes dos altos campos elétricos dos lasers utilizados. Desses, foi possível determinar os valores da primeira hiperpolarizabilidade β de todos os compostos, o qual está relacionado com a magnitude do espalhamento incoerente de segunda ordem. Esses foram obtidos utilizando a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS), na qual não existiu interferência de processos de emissão fluorescente. Outro resultado importante dessas moléculas foi a determinação do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons (σ_{2PA}) através da técnica de varredura-z resolvida em comprimento de onda e com pulsos de 120 fs. Os resultados obtidos mostram que doze dessas moléculas apresentaram bandas de absorção de dois fótons que também eram permitidas por um fóton, e uma delas não apresentou essa característica. Além disso, com os espectros de σ_{2PA} , foram obtidos os momentos de dipolo de transição e a diferença entre momentos de dipolo permanente para alguns estados aplicando o método de Soma-Sobre-Estados (SOS). Esses parâmetros são importantes para o entendimento de como é a distribuição de cargas e a probabilidade das transições ocorrerem devido a estrutura molecular e a geometria da mesma no solvente em questão.

As considerações finais das amostras derivadas de chalconas são:

- Os diferentes grupos laterais adicionados à estrutura base da chalcona alteraram os resultados da primeira hiperpolarizabilidade em até seis vezes, sendo que a amostra *Ch-5* apresentou o menor valor que foi de 4×10^{-30} esu e a amostra *Ch-8* apresentou o maior valor que foi de 24×10^{-30} esu, sendo este um valor muito próximo da amostra de referência *pNa*. A posição *orto* ou *para* apresentam valores diferentes, sendo que os compostos *Ch-1*, *Ch-2*, *Ch-5* e *Ch-6* mostraram que quando o grupo lateral se encontra na posição *para*, β_{HRS} é maior do que na posição *orto*. Uma das explicações para isso é a maior delocalização da nuvem eletrônica, aumentando assim os efeitos ópticos não lineares induzidos. Já os compostos *Ch-3* e *Ch-4* mostraram que, em especial, o átomo de **Br** na posição *para* apresenta valor maior do que na posição *orto*. Essas diferenças podem ser devido à diferente eletronegatividade que os átomos **F**, **Cl** e **Br** possuem. As amostras *Ch-6* e *Ch-7* apresentaram os valores mais altos de β_{HRS} provavelmente devido à propriedade de que o grupo lateral adicionado

à cada uma destas amostras é um doador de elétrons. A amostra *Ch-9* apresentou baixo valor de β_{HRS} provavelmente devido ao grupo lateral adicionado à esta amostra ser um aceitador de elétrons.

- Todas as amostras derivadas de chalconas apresentaram bandas de absorção de dois fótons. As amostras *Ch-1*, *Ch-2*, *Ch-4*, *Ch-6*, *Ch-8* e *Ch-9* apresentaram bandas de absorção extra de dois fótons que não está presente no espectro de absorção linear, ou seja, descrevendo um estado excitado permitido apenas por 2PA. A banda de 2PA correspondente à menor energia de absorção são estados excitados atingidos também por 1PA. Os valores de σ_{2PA} de todas as amostras derivadas de chalconas não tiveram grande variação entre elas, o que é de se esperar pois o comprimento de conjugação dessas são aproximadamente os mesmos. Nesses caso, a amostra *Ch-7* apresentou o maior valor que foi de 30 GM e a que apresentou menor valor de σ_{2PA} foi a *Ch-6* com 11 GM, três vezes maior. Portanto, os grupos laterais dessas estruturas moleculares influenciam espectralmente, além das propriedades ópticas lineares, o espectro de absorção de dois fótons, mas não alteram fortemente as amplitudes das σ_{2PA} .
- Os momentos de dipolo de transição e a diferença de momentos de dipolo não tiveram alterações significativas com a modificação dos grupos laterais.

As considerações finais das amostras derivadas de azometinas são:

- Os diferentes grupos laterais dos compostos derivados de azometinas alteraram significativamente os resultados da primeira hiperpolarizabilidade, sendo que a amostra AZO-3 apresentou um aumento no valor de β_{HRS} de 27 vezes em relação à amostra AZO-2, e 10 vezes em relação à amostra de referência *pNa*. Estes resultados mostraram que a efetividade em doar cargas segue a ordem: $\text{NC}_6\text{H}_{10} > \text{OH} > \text{OCH}_3 > \text{NO}_2$.
- Os compostos AZO-1, AZO-3 e AZO-4 apresentaram espectro de seção de choque de absorção de dois fótons similar ao espectro de absorção de um fótons e não apresentaram bandas extras de absorção no espectro de 2PA, indicando que estas amostras possuem assimetria de carga bem definidas. O maior valor de σ_{2PA} obtido foi de 55 GM pelo composto AZO-3. Em contrapartida, em especial, a amostra AZO-2 não apresentou uma seção de choque de absorção de dois fótons na região equivalente ao espectro de absorção de um fóton, indicando que para essa molécula a simetria de carga é pouco afetada pelos grupos laterais doadores. No caso, devido a proximidade na efetividade em doar cargas dos grupos laterais OH e OCH₃ Isso é interessante pois mostra que a simetria ou assimetria de cargas influencia as regras de seleção de dipolo elétrico, permitindo que estados acessados via 1 fóton sejam acessados por dois fótons em moléculas com forte assimetria de carga, e que moléculas com simetria

de carga, as paridades são bem definidas. Os ajustes realizados pelo método SOS mostraram que há uma diferença grande entre os momentos de dipolo permanentes μ_{00} e μ_{11} para o composto AZO-3, e quase nulo para o AZO-2, o que indica, para essa última molécula, que a distribuição de cargas no estado fundamental e excitado são bastante diferentes. Os compostos AZO-1 e AZO-4 apresentaram características similares na seção de choque de absorção de dois fótons e também na diferença dos momentos de dipolo permanentes.

As características apresentadas pelos compostos orgânicos analisados abrem várias portas para possíveis aplicabilidades. O fato destas moléculas possuírem uma seção de choque de absorção de dois fótons considerável na região do infravermelho (750 nm) possibilita o tratamento de câncer através da fototerapia dinâmica (PDT). Também pode ser utilizadas como fotoiniciadores na polimerização de materiais através de absorção de dois fótons, pois algumas amostras apresentam bandas de absorção de dois fótons na região do visível. Particularmente, derivados de chalconas, já são utilizadas na medicina como bactericidas, fungicidas, anti-câncer e anti-inflamatório, e por apresentarem efeitos ópticos não lineares, podem ser utilizados em sensores aplicados à medicina sem risco de contaminação de indivíduos. A alta hiperpolarizabilidade β observada nas moléculas derivadas de azometinas é característica em sistemas eletro-ópticos ou podem ser aplicados como dobradores de frequência.

REFERÊNCIAS

- 1 FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118-119, Aug. 1961.
- 2 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$. **Physical Review Letters**, v. 7, n.6, p. 229-231, Sept. 1961.
- 3 GÖPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. **Annalen der Physik**, v. 18, n. 7-8, p. 466–479, July 2009.
- 4 VELMURUGAN, K. et al. A simple chalcone-based fluorescent chemosensor for the detection and removal of Fe^{3+} ions using a membrane separation method. **Analytical Methods**, v. 6, n. 9, p. 2883–2888, Feb. 2014.
- 5 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, Dec. 1998.
- 6 ZIEMANN, O. et al. **POF** – polymer optical fibers for data communication. Berlin: Springer, 2013.
- 7 LIN, T.-C. et al. Organics and polymers with high two-photon activities and their applications. In: LEE, K. S. (Ed.). **Polymers for photonics applications II**. Berlin Heidelberg: Springer, 2003. p. 157-193. (Advances in polymer science, v. 161).
- 8 MOREL, Y. et al. Two-photon absorption and optical power limiting of bifluorene molecule. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 12, p. 5391–5396, Mar 2001.
- 9 MATHEWS, S. et al. 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, Dec 2007.
- 10 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. **Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers**. New York: Wiley-Interscience, 1991.

- 11 QIAN, J. et al. Photosensitizer encapsulated organically modified silica nanoparticles for direct two-photon photodynamic therapy and in vivo functional imaging. **Biomaterials**, v. 33, n. 19, p. 4851–4860, June 2012.
- 12 HE, R.-Y. et al. Surface plasmon-enhanced two-photon fluorescence microscopy for live cell membrane imaging. **Optics Express**, v. 17, n. 8, p. 5987, Mar 2009.
- 13 NOEL, J. P. et al. Structure of chalcone synthase and the molecular basis of plant polyketide biosynthesis. **Nature Structural Biology**, v. 6, n. 8, p. 775–784, Aug. 1999.
- 14 BROCKLEHURST, P. The ultra-violet spectra of azomethines and related compounds. **Tetrahedron**, v. 18, n. 3, p. 299–304, Jan 1962.
- 15 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. V. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. **Optics Letters**, v. 14, n. 17, p. 955, Sept. 1989.
- 16 CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-rayleigh scattering in solution. **Physical Review Letters**, v. 66, n. 23, p. 2980–2983, June 1991.
- 17 SENDOV, B. Entrando na era da informação. **Estudos Avançados**, v. 8, n. 20, p. 28–32, Apr. 1994.
- 18 DIMMOCK, J. R. Bioactivities of chalcones. **Current Medicinal Chemistry**, v. 6, n. 12, p. 1125–1149, Dec. 1999.
- 19 ZHUANG, C. et al. Chalcone: a privileged structure in medicinal chemistry. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 12, p. 7762–7810, May 2017.
- 20 KIM, S. et al. PubChem substance and compound databases. **Nucleic Acids Research**, v. 44, n. D1, p. D1202–D1213, Jan. 2016.
- 21 ÁVILA, H. P. et al. Structureactivity relationship of antibacterial chalcones. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 16, n. 22, p. 9790–9794, Nov. 2008.
- 22 MODZELEWSKA, A. et al. Anticancer activities of novel chalcone and bis-chalcone derivatives. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 14, n. 10, p. 3491–3495, May 2006.
- 23 SAHU, N. K. et al. Exploring pharmacological significance of chalcone scaffold: a review. **Current Medicinal Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 209–225, 2012.

-
- 24 REDDY, N. S. K. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of symmetrically substituted dibenzylideneacetone derivatives. **Chemical Physics Letters**, v. 616-617, p. 142–147, Nov. 2014. doi: 10.1016/j.cplett.2014.10.043.
- 25 ZHOU, B. et al. Characterization of the fluorescence properties of 4-dialkylaminochalcones and investigation of the cytotoxic mechanism of chalcones. **Archiv der Pharmazie**, v. 349, n. 7, p. 539–552, May 2016.
- 26 SAROJINI, B. et al. Synthesis, crystal growth and studies on non-linear optical property of new chalcones. **Journal of Crystal Growth**, v. 295, n. 1, p. 54–59, Sept. 2006.
- 27 INDIRA, J.; KARAT, P.; SAROJINI, B. Growth, characterization and nonlinear optical property of chalcone derivative. **Journal of Crystal Growth**, v. 242, n. 1-2, p. 209–214, July 2002.
- 28 ABEGÃO, L. M. G. **Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes de oxazóis**. 2017. 151 p. Tese (Doutorado em Física) - Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.
- 29 ABEGÃO, L. M. et al. Second- and third-order nonlinear optical properties of unsubstituted and mono-substituted chalcones. **Chemical Physics Letters**, v. 648, p. 91–96, Mar 2016. doi: 10.1016/j.cplett.2016.02.009.
- 30 SMITH, M. B.; MARCH, J. **March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure**, 5th ed. New York: Wiley-interscience, 2001. 2112 pp.
- 31 SINHA, D. et al Synthesis, characterization and biological activity of schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 160–165, Jan. 2008. doi: 10.1021/op010074a.
- 32 NARAYAN, R. et al. Catalytic enantioselective 1,3-dipolar cycloadditions of azomethine ylides for biology-oriented synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p. 1296–1310, Mar. 2014.
- 33 IWAN, A.; SEK, D. Polymers with triphenylamine units: photonic and electroactive materials. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 10, p. 1277–1325, Oct. 2011.

- 34 GUL, A. et al. Synthesis, physicochemical studies and potential applications of high molecular-weight ferrocenebased poly(azomethine)ester and its soluble terpolymers. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 719, p. 41–53, Nov. 2012.doi.org/10.1016/j.jorganc hem.2012.08.010.
- 35 JIA, Y.; LI, J. Molecular assembly of schiff base interactions: construction and application. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 3, p. 1597–1621, Dec. 2014.
- 36 BARIK, S.; BLETZACKER, T.; SKENE, W. G. -conjugated fluorescent azomethine copolymers: opto-electronic, halochromic, and doping properties. **Macromolecules**, v. 45, n. 3, p. 1165–1173, Jan. 2012.
- 37 SHARMA, G.; SANDOGAKER, S.; ROY, M. Electrical and photoelectrical properties of poly(phenyl azomethine furane) thin films devices. **Thin Solid Films**, v. 278, n. 1-2, p. 129–134, May 1996.
- 38 PASTORIN, G. et al. Double functionalisation of carbon nanotubes for multimodal drug delivery. **Chemical Communications**, n. 11, p. 1182, Feb. 2006.[doi: 10.1039/B516309A](https://doi.org/10.1039/B516309A).
- 39 ÖZDEM, N. et al. Immobilization of glucose oxidase attached to new nanospheres including azomethine. **Macromolecular Research**, v. 22, n. 12, p. 1282–1287, Nov. 2014.
- 40 SÁNCHEZ, C. et al. Schiff base polymer based on triphenylamine moieties in the main chain. characterization and studies in solar cells. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 495–500, Jul. 2014.
- 41 PALEWICZ, M. et al. Organic photovoltaic devices based on polyazomethine and fullerene. **Energy Procedia**, v. 3, p. 84–91, Dec. 2011.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.014.
- 42 DONG, Y.-W. et al. Synthesis and characterization of substituted schiff-base ligands and their d10 metal complexes: structure-induced luminescence tuning behaviors and applications in co-sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 12, p. 5306–5322, Dec. 2014.
- 43 SENOL, D.; KAYA, I. Synthesis and characterization of azomethine polymers containing ether and ester groups. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, n. 5, p. 505–516, July 2017.

-
- 44 KAYA, I.; KAMACI, M. Synthesis, optical, electrochemical, and thermal stability properties of poly(azomethine-urethane)s. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 1, p. 204–214, May 2012.
- 45 SIKORA, A.; IWAN, A. Afm study of the mechanical wear phenomena of the polyazomethine with thiophene rings: tapping mode, phase imaging mode and force spectroscopy. **High Performance Polymers**, v. 24, n. 3, p. 218–228, May 2012.
- 46 TOURNILHAC, F. et al. Mesomorphic molecular materials: dielectric and nonlinear optical properties of donor-acceptor azomethine nematogens. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 20, p. 7858–7862, Oct. 1991.
- 47 BELLA, S. D. et al. Synthesis, characterization, optical spectroscopic, electronic structure, and second-order nonlinear optical (nlo) properties of a novel class of donor-acceptor bis(salicylaldiminato)nickel(ii) schiff base nlo chromophores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 40, p. 9550–9557, Oct. 1997.
- 48 BERTOLOTTI, M. **Maser and lasers: an historical approach**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1983.
- 49 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493–494, Aug. 1960.
- 50 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008.
- 51 FRANZEN, P. L. **Desenvolvimento e aplicação da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos**. 2008. 131 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 52 BUTCHER, P. N.; COTTER, D. **The elements of nonlinear optics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. (Cambridge studies in modern optics).
- 53 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**. 3rd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.
- 54 GIORDMAINE, J. A. Nonlinear optical properties of liquids. **Physical Review**, v. 138, n. 6, p. 1599, June 1965.

- 55 BERSOHN, R.; PAO, Y.-H.; FRISCH, H. L. Double-quantum light scattering by molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 9, p. 3184–3198, Nov. 1966.
- 56 SOUZA, T. G. B. D. **Caracterização espectroscópica da dinâmica eletrônica em moléculas de porfirina**. 2015. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 57 BHAWALKAR, J. D.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, n. 9, p. 1041–1070, Sept. 1996.
- 58 BONI, L. D. **Não linearidades ópticas em azocompostos**. 2004. 174 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 59 LOUDON, R. **The quantum theory of light**. Oxford: Oxford University Press, 2000 (Oxford science publications).
- 60 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: Wiley-Interscience, 2002.
- 61 FONSECA, R. D. **Não linearidades de segunda e terceira ordem de sistemas moleculares ramificados**. 2016. 104 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- 62 WARD, J. F. Calculation of nonlinear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 37, n. 1, p. 1–18, Jan. 1965.
- 63 ORR, B.; WARD, J. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. **Molecular Physics**, v. 20, n. 3, p. 513–526, Jan. 1971.
- 64 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum mechanics**. New York: Wiley, 1991. v. 1.
- 65 NALWA, H. S.; MIYATA, S. **Nonlinear optics of organic molecules and polymers**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

-
- 66 BREDAS, J. L. et al. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 1, p. 243–278, Jan. 1994.
- 67 HE, G. S. et al. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 4, p. 1245–1330, Apr. 2008.
- 68 PAULEY, M. A. Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 20, p. 7821–7829, May 1996.
- 69 ZYSS, J.; LEDOUX, I. Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 1, p. 77–105, Jan. 1994.
- 70 OSTROVERKHOV, V. et al. Measurements of the hyperpolarizability tensor by means of hyper-rayleigh scattering. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 17, n. 9, p. 1531, Sept. 2000.
- 71 ZYSS, J.; OUDAR, J. L. Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one- or two-dimensional units. **Physical Review A**, v. 26, n. 4, p. 2028–2048, Oct. 1982.
- 72 ZAYED, M. E. M.; ASIRI, A. M.; KHAN, S. A. Microwave assisted synthesis, spectrofluorometric characterization of azomethine as intermediate for transition metal complexes with biological application. **Journal of Fluorescence**, v. 26, n. 3, p. 937–947, Apr. 2016.
- 73 FLIPSE, M. C. et al. The determination of first hyperpolarizabilities using hyper-rayleigh scattering: a caveat. **Chemical Physics Letters**, v. 245, n. 2-3, p. 297–303, Oct. 1995.
- 74 KENIS, P. J. et al. High hyperpolarizability of donor–acceptor–functionalized calix[4]arene derivatives by pre-organization chromophores. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 1998, n. 6, p. 1089–1098 June 1998.
- 75 DWIVEDI, Y. et al. Nonlinear optical characterizations of dibenzoylmethane in solution. **Optics Communications**, v. 293, p. 119–124, Apr. 2013.
- 76 CHEMLA, D. S. **Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals**. New York: Academic Press, 1987. v.1. (Optics and photonics series).

77 CHAWLA, H. **Introduction to molecular engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

78 SUSLICK, K. S. et al. Push-pull porphyrins as nonlinear optical materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 17, p. 6928–6930, Aug. 1992.

79 MOYLAN, C. R. et al. Synthesis and nonlinear optical properties of donor-acceptor substituted triaryl azole derivatives. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 10, p. 1499–1508, Oct. 1993.

80 GOTO, Y. et al. Second harmonic generation and crystal growth of chalcone derivatives. **Kobunshi Ronbushu**, v. 47, n. 10, p. 791, 1990.

81 GOTO, Y. et al. Second harmonic generation and crystal structure of alkythio group substituted chalcones. **Nippon Kagaku Kaishi**, v. 1990, n. 9, p. 968–975, 1990.

82 PATIL, P. et al. Crystalline perfection, third-order nonlinear optical properties and optical limiting studies of 3,4-dimethoxy -4'-methoxychalcone single crystal. **Optics & Laser Technology**, v. 81, p. 70–76, July 2016.

83 KOGEJ, T. et al. Mechanisms for enhancement of two-photon absorption in donor–acceptor conjugated chromophores. **Chemical Physics Letters**, v. 298, n. 1–3, p. 1–6, Dec. 1998.

84 LABIDI, N.; DJEBAILI, A.; ROUINA, I. Substitution effects on the polarizability and first hyperpolarizability of all-trans hexatriene. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 15, n. 1, p. 29–37, Jan. 2011.

85 CHENG, L. T. et al. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 26, p. 10631–10643, Dec. 1991.

86 CHENG, L. T. et al. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 2. a study of conjugation dependences. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 26, p. 10643–10652, Dec. 1991.

87 ANTONOV, L. et al. A systematic femtosecond study on the two-photon absorbing d–a molecules—bridge nitrogen insertion and strength of the donor and acceptor groups. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 6, p. 1193–1197, Feb. 2003.

Apêndices

APÊNDICE A – NOMENCLATURA CIENTÍFICA DOS COMPOSTOS

Neste apêndice o nome científico das amostras estudadas está expresso abaixo na tabela 5, em que a primeira coluna contém a denominação utilizada nos capítulos anteriores e a segunda coluna seus respectivos nomes científicos.

Tabela 5 – Nomenclatura científica segundo regras determinadas pela IUPAC.

Moléculas	Nomenclatura científica
<i>Ch-1</i>	(E)-3-(4-fluorofenil)-1-(2-(fenilsulfonilamina)fenil)prop-2-en-1-ona
<i>Ch-2</i>	(E)-3-(2-fluorofenil)-1-(2-(fenilsulfonilamino)fenil)prop-2-en-1-ona
<i>Ch-3</i>	(E)-3-(2-bromofenil)-1-(2-(fenilsulfonilamino)fenil)prop-2-en-1-ona
<i>Ch-4</i>	(E)-3-(2-bromofenil)-1-(2-(fenilsulfonilamino)fenil)prop-2-en-1-ona
<i>Ch-5</i>	(E)-3-(4-clorofenil)-1-(2-(fenilsulfonilamino)fenil)prop-2-en-1-ona
<i>Ch-6</i>	(E)-3-(2-clorofenil)-1-(2-(fenilsulfonilamino)fenil)prop-2-en-1-ona
<i>Ch-7</i>	(E)-3-(4-etoxifenil)-1-(2-(fenilsulfonilamino)fenil)prop-2-en-1-ona
<i>Ch-8</i>	(E)-3-(2-etoxifenil)-1-(2-(fenilsulfonilamino)fenil)prop-2-en-1-ona
<i>Ch-9</i>	(E)-3-(3-nitrofenil)-1-(2-(fenilsulfonilamino)fenil)prop-2-en-1-ona
<i>AZO-1</i>	5-(dietilamino)-2-[(4-metoxifenil)imino]metilfenol
<i>AZO-2</i>	4-[(4-metoxifenil)- imino]metilbenzeno-1,3-diol
<i>AZO-3</i>	5-(dietilamino)-2-[(4-nitrofenil)imino]metilfenol
<i>AZO-4</i>	4-[(4-nitrofenil)- imino]metilbenzeno-1,3-diol

Fonte: Elaborada pelo autor.

APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS

- L.H.Z. COCCA, T.M.A. OLIVEIRA, **F. GOTARDO**, A.V. TELES, R. MENE-GATTI, J.P. SIQUEIRA, C.R. MENDONÇA, L.A.M. BATAUS, A.O. RIBEIRO, T.F.M. SOUZA, G.R.L. SOUZA, P.J. GONÇALVES, L. DE BONI. Tetracarboxy-phthalocyanines: From excited state dynamics to photodynamic inactivation against Bovine herpesvirus type 1 *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, v.175, p.1-8, 2017.
- **F.GOTARDO**, L.H.Z. COCCA, T.V. ACUNHA, A. LONGONI, J. TOLDO, P.F.B. GONÇALVES, B.A. IGLESIAS, L. DE BONI. Investigating the intersystem crossing rate and triplet quantum yield of Protoporphyrin IX by means of pulse train fluorescence technique. *Chemical Physics Letters*, v.674, p.48–57, 2017.
- L.H.Z. COCCA, M.M. AYHAN, A.G. GÜREK, V. AHSEN, Y. BRETONNIÈRE, J.P. SIQUEIRA, **F. GOTARDO**, C.R. MENDONÇA, C. HIREL, L. DE BONI. Mechanism of the Zn(II)Phthalocyanines' Photochemical Reactions Depending on the Number of Substituents and Geometry. *Molecules*, v.635, n.21, 2016.