

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

DIEGO DA SILVA MANOEL

Não linearidades de segunda e terceira ordem em Chalconas

São Carlos

2020



DIEGO DA SILVA MANOEL

Não linearidades de segunda e terceira ordem em Chalconas

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

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2020

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.

Manoel, Diego da Silva  
Não linearidades de segunda e terceira ordem em  
Chalconas / Diego da Silva Manoel; orientador Cleber  
Renato Mendonça - versão corrigida -- São Carlos, 2020.  
99 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física  
Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,  
Universidade de São Paulo, 2020.

1. Absorção de dois fótons (A2F). 2. Espalhamento hyper  
Rayleigh. 3. Chalconas. 4. Óptica não linear. I. Mendonça,  
Cleber Renato, orient. II. Título.

*Dedico este trabalho a meus queridos e amados pais  
Aircilio Manoel e Claudia Pereira da Silva Manoel.*



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço ao Grande Deus de Israel, pelo cumprimento de suas Palavras em minha vida, conforme havia prometido.

Aos meus pais Arircilio e Claudia por todo apoio, dedicação, ensinamentos, conselhos, amor ao decorrer de toda minha vida e caminhar.

A meu saudoso avô Felisteu Manoel que em vida sempre esteve ao meu lado compartilhando todos os momentos e projetos.

Agradeço a tantos outros companheiros e companheiras que fizeram parte desta jornada e que hoje já não estão mais nesta terra ou mesmo seguiram outros caminhos. Seria inviável destacar todos os seus nomes, mas deixo aqui meu reconhecimento.

Ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça pela sua orientação e paixão na sua profissão, o qual me ajudou muito nesta etapa de minha vida tanto acadêmica como pessoal.

Ao Prof. Dr. Pablo Gonçalves e sua equipe o qual forneceu as amostras e análises teóricas, sem as quais seriam inviável a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Física de São Carlos, pela estrutura e oportunidade da realização deste Doutorado.

E por fim a todos que de alguma forma participaram diretamente ou indiretamente neste caminhar deixo aqui meus agradecimentos!

“O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) Código de financiamento 001”.





*“Não to mandei eu?  
Esforça-te, e tem bom ânimo;  
não temas, nem te espantes;  
porque o Senhor teu Deus é contigo,  
por onde quer que andares.”*

***Josué 1:9***



## RESUMO

MANOEL, D. S. **Não linearidades de segunda e terceira ordem em Chalconas**. 2020. 99 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Moléculas orgânicas que exibem não linearidades ópticas (NLO) de segunda e terceira ordem são uma classe de materiais de grande importância para a óptica e fotônica. Suas propriedades permitem aplicações em limitadores ópticos, microscopia por fluorescência via dois fótons, entre outros. As NLO podem ser aumentadas com a adição de radicais que atuam como doadores ou aceitadores de elétrons possibilitando um aumento da polarização devido a transferência de cargas. Desta forma, é importante o estudo de novas moléculas orgânicas, para entender suas características, visando futuras aplicações e/ou como melhorar as estruturas moleculares já existentes. Neste trabalho estudamos a absorção de dois fótons (A2F) e o Espalhamento Hyperleigh (HRS) de oito chalconas separadas em dois grupos. O primeiro composto por moléculas mono substituídas com Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e OCH<sub>3</sub>, de mesma estrutura. Um segundo grupo, composto por moléculas com o mono substituinte NO<sup>2</sup> nas posições ortho, meta e para e com alternância de duplas posições, também foi estudado. A técnica de varredura-Z foi empregada para o estudo do processo de A2F, utilizando um sistema laser com pulsos de femtosegundos e comprimento de onda sintonizável. Para a determinação da primeira hiperpolarizabilidade utilizamos o HRS em uma montagem experimental com um laser com trem de pulsos em 1064 nm. As moléculas foram estudadas dissolvidas em Dimetilsulfóxido (DMSO). Os espectros lineares mostraram que em geral as moléculas não apresentam absorção acima de 550 nm. As amostras mostraram A2F com seções de choque variando entre 6,7 a 32 GM. Para o HRS foram obtidos valores de primeira hiperpolarizabilidade variando entre 13,1 e 35,5 cm<sup>5</sup>/esu. Os resultados mostraram a existência de uma relação entre as propriedades de doação ou aceitação de elétrons dos radicais, suas posições e as não linearidades ópticas. Tais resultados permitem entender melhor as dependências das NLO com os radicais, podendo ser utilizados para a produção de moléculas com maiores NLO para futuras aplicações.

**Palavras-chave:** Absorção de dois fótons (A2F). Espalhamento hyper Rayleigh. Chalconas. Óptica não linear.



## ABSTRACT

MANOEL, D. S. **Second and third order non linearities in Chalcones**. 2020. 99 p. Ph. D. Thesis (Applied physics) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Organic molecules with second and third nonlinear optical properties (NLO) are a fundamental material class for optics and photonics. Its features can be applied to optical limiters, two-photon fluorescence microscopy, and other applications. The NLO can be increased by adding substituents that act as electron donor or acceptors, allowing a higher polarization due to the charge transfer. In this way, it is important the study of new organic molecules to understanding the characteristics, looking for new applications and/or how to improve already existing molecules. In this work, we studied the two-photon absorption (2PA) and the Hyper Rayleigh Scattering of eight chalcones separated into two groups. The first one is composed by mono substituted molecules with Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e OCH<sub>3</sub>, and same molecular frame. The second group is composed of molecules with NO<sup>2</sup> in the position ortho, meta and para, also with alternate unsaturation. The Z-scan technique, employed to study the 2PA, was performed using a fs-laser system with tunable wavelength. HRS was carried out to determine the first molecular hyperpolarizability, using a experimental setup with a Nd:YAG laser with pulse trains at 1064 nm . All the molecules were dissolved in dimethylsulfoxide (DMSO). The linear spectrums showed that the molecules does not absorbs above 550 nm. The samples showed 2PA cross-sections ranging between 6.7 and 32 GM. The HRS measurements showed first hyperpolarizability between 13.1 and 35.5 cm<sup>5</sup>/esu. The results showed a relationship between the substituents donor and acceptor properties, its position and the NLO. These results allow us to better understand the dependence between the NLO with the molecular structures, and can be used to produce new molecules with higher NLO for future applications

**Keywords:** Two photons absorption (2PA). Hyper Rayleigh scattering. Chalcones. Non linear optics.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) e (b) Ilustração dos processos de (SHG) e (THG), (c) e (d) respectivos diagramas de energia. ....	27
Figura 2 - Estrutura centrosimétrica. A operação de Inversão não altera a geometria devido a existência do centro de inversão. ....	28
Figura 3 - Processo da Absorção de dois fótons degenerados, provocando a excitação do elétron do estado inicial $g$ para o estado final $f$ , $v$ representa um estado virtual intermediário .....	33
Figura 4 - Aproximação de $ft$ como uma função Delta de Dirac .....	38
Figura 5 - Estruturas moleculares do primeiro grupo de estudo. ....	50
Figura 6 - Estruturas moleculares do segundo grupo de estudo.....	51
Figura 7 - Diagrama representativo da técnica de varredura-Z com fenda aberta. A translação da amostra em relação ao plano focal resulta em variações da transmitância, que são captadas pelo detector fotossensível. O gráfico mostra a transmitância normalizada em função da posição da amostra. ....	54
Figura 8 - Diagrama representativo da técnica de varredura-Z com fenda aberta. A translação da amostra em relação ao plano focal resulta em variações da transmitância, que são captadas pelo detector fotossensível. O gráfico mostra a transmitância normalizada em função da posição da amostra. ....	57
Figura 9 - Diagrama energético representativo do espalhamento Hyper Rayleigh. Dois fótons de luz de frequência $\omega$ são aniquilados no processo de excitação e convertidos em um fóton de frequência $2\omega$ . A linha solida e pontilhada representam respectivamente estados real e virtuais. ....	58
Figura 10 - Gráficos representando: (a) Relação entre as Intensidades do Segundo Harmônico e a Intensidade do Harmônico Fundamental. (b) Relação entre os coeficientes quadráticos e a concentração molecular.....	61
Figura 11 - Montagem experimental utilizado na medida do HRS com trem de pulsos.....	63

Figura 12 - (a) Espectro de Absorção UV/Vis da molécula com o substituinte NO <sub>2</sub> dissolvida em DMSO em função de sua concentração. O inset mostra a $A(\lambda) \times C$ para 329 nm. (b) Absorção linear de todas as moléculas do grupo 1 dissolvidas em DMSO..	66
Figura 13 - Comparação entre os espectros teóricos (linha pontilhada) e os experimentais (linha vermelha) para as chalconas dissolvidas em DMSO.	68
Figura 14 - Absorção linear das moléculas com mudança da posição do substituinte (a). Absorção linear das moléculas com mudança na posição da dupla ligação (b). Todas dissolvidas em DMSO.	70
Figura 15 - Comparação entre os espectros teóricos (linha pontilhada) e os experimentais (linha vermelha) para as chalconas dissolvidas em DMSO.	72
Figura 16- Assinatura z-scan para a amostra R10, nos comprimentos de onda de 570, 600 e 630 nm representados por triângulos, quadrados e círculos respectivamente. As linhas sólidas são os ajustes obtidos com a equação 91.	73
Figura 17 - Espectros da A2F das moléculas com substituintes Cl, Br, CH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> e OCH <sub>3</sub> (a, b, c, d, e, respectivamente). Os círculos representam os resultados experimentais (eixo direito), enquanto para comparação a linha tracejada representa os espectros de absorção de um fóton (eixo esquerdo). A linha sólida representa o ajuste teórico usando o modelo SOS.	75
Figura 18 - Orbitais moleculares da fronteira para as moléculas de chalcona em DMSO do primeiro grupo molecular.	78
Figura 19 - Espectros da A2F das moléculas com substituintes nas posições ortho, meta-1, para e meta-2 (a, b, c, d, respectivamente). Os círculos representam os resultados experimentais (eixo direito), enquanto para comparação a linha tracejada representa os espectros de absorção de um fóton (eixo esquerdo). A linha sólida representa o ajuste teórico usando o modelo SOS.	80
Figura 20 - Orbitais moleculares da fronteira para as moléculas de chalcona em DMSO do segundo grupo.	83
Figura 21 - Relação quadrática entre a Intensidade do sinal $I(2w)$ e a intensidade de bombeio $I(w)$ para a amostra com o substituinte Cl.	84
Figura 22 - Gráficos da relação linear entre os coeficientes quadráticos e a concentração das amostras Cl, Br, CH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> e OCH <sub>3</sub> (a, b, c, d, e, respectivamente). Os pontos pretos são os dados experimentais e a linha vermelha o fitting linear.	85



Figura 23 - Relação quadrática entre a Intensidade do sinal  $I(2w)$  e a intensidade de bombeio  $I(w)$  para a amostra com o substituinte na posição meta 2. .... 87

Figura 24 - Gráficos da relação linear entre os coeficientes quadráticos e a concentração das amostras com substituintes nas posições ortho, meta-1, para e meta-2 (a, b, c, d, respectivamente). Os pontos pretos são os dados experimentais e a linha vermelha o fitting linear..... 88



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Absortividade molar ( $\epsilon(\lambda)$ ) obtido para as moléculas do grupo 1 dissolvidas em DMSO e os valores correspondentes do comprimento de onda para a banda de absorção mais intensa ( $\lambda_{MAX}$ ). ..... 67
- Tabela 2** - Comprimentos de Onda (em nm) experimentais e teóricos para a primeira transição eletrônica dos derivados de chalcona do Grupo 1..... 67
- Tabela 3** - Absortividade molar ( $\epsilon(\lambda)$ ) obtido para as moléculas do grupo 2 dissolvidas em DMSO e os valores correspondentes do comprimento de onda para a banda de absorção mais intensa ( $\lambda_{MAX}$ ). ..... 71
- Tabela 4** - Comprimentos de onda (em nm) experimentais e teóricos para a primeira transição eletrônica dos derivados de chalcona do Grupo 2..... 71
- Tabela 5** - Valores experimentais da seção de choque de pico para A2F, comprimentos de onda e parâmetros espectroscópicos obtidos/utilizados no modelo SOS para o grupo molecular 1. .... 76
- Tabela 6** - Valores experimentais da seção de choque de pico para A2F, comprimentos de onda e parâmetros espectroscópicos obtidos/utilizados no modelo SOS para o grupo molecular 2. .... 80
- Tabela 7** - Valores experimentais e teóricos obtidos para as primeiras hiperpolarizabilidades para as moléculas do grupo 1..... 85
- Tabela 8** - Valores experimentais e teóricos obtidos para as primeiras hiperpolarizabilidades para as moléculas do grupo 2. .... 89



# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	25
2.1 Óptica Linear .....	25
2.2 Óptica não linear.....	26
2.3 Não linearidades de 2ª Ordem ( $\chi^2$ ).....	28
2.3.1 Espalhamento Hyper Rayleigh (HRS).....	29
2.4 Não Linearidades de 3ª Ordem ( $\chi^3$ ) .....	31
2.4.1 Absorção de dois fótons (A2F).....	31
2.4.2 Absorção da Luz: Tratamento Teórico.....	33
2.3.2 Regras de Seleção .....	43
2.3.3 Modelo da Soma de Estados.....	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Moléculas Estudadas .....	49
3.2 Técnicas Espectroscópicas .....	52
3.2.1 Espectroscopia de Absorção Linear .....	52
3.2.2 Técnica de Varredura Z.....	53
3.2.3 Técnica do Espalhamento Hyper Rayleigh .....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
4.1 Absorção Linear .....	65
4.2 Absorção de Dois Fótons (A2F).....	72
4.3 Espalhamento Hyper Rayleigh (HRS).....	83
5 CONCLUSÕES .....	91
REFERENCIAS .....	93



# 1 INTRODUÇÃO

A interação da luz com a matéria dá origem aos chamados processos ópticos.<sup>1</sup> Estes processos são ditos lineares quando a resposta do meio material é linear em relação ao campo elétrico da luz.<sup>2</sup> Porém, se a fonte de luz for intensa o suficiente, como as produzidas por lasers, a resposta do meio passa a ser não linear em relação ao campo óptico.<sup>3</sup> Desta forma novos fenômenos surgem devido a interação da luz com a matéria.<sup>4</sup> Caracterizar e compreender estas propriedades ópticas não lineares é de fundamental importância tanto do ponto de vista de física básica como de física aplicada.<sup>5</sup> Esta importância se deve ao fato da óptica não linear proporcionar fenômenos como geração de segundo harmônico<sup>6</sup>, auto modulação de fase,<sup>7</sup> absorção multifotônica<sup>8</sup> entre outros.<sup>9</sup>

Devido a estes diferentes processos que podem ser empregados para a ciência e tecnologia em óptica e fotônica,<sup>10</sup> ocorreu nos últimos anos um aumento na busca por materiais que apresentassem não linearidades ópticas relevantes. É importante salientar que dependendo da ordem da não linearidade, o material pode exibir diferentes propriedades<sup>11</sup>. Sendo assim, materiais com não linearidades de segunda ordem ( $\chi^{(2)}$ )<sup>12</sup> podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos como chaves ultrarrápidas,<sup>13</sup> conversores de frequência,<sup>14</sup> etc.<sup>15</sup> Já os materiais com não linearidades de terceira ordem ( $\chi^{(3)}$ )<sup>16</sup> podem apresentar absorção multifotônica<sup>17</sup> sendo de grande interesse para aplicações como microfabricação via polimerização por absorção de dois fótons,<sup>18</sup> entre outros.<sup>19</sup>

Dentre os materiais que apresentam não linearidades ópticas, as moléculas orgânicas são uma classe de grande importância para a óptica e fotônica.<sup>20</sup> Além da sua versatilidade e potencial de aplicação em limitadores ópticos,<sup>21</sup> imageamento por fluorescência via dois fótons,<sup>22</sup> microfabricação 3-D,<sup>23</sup> memórias ópticas<sup>24</sup> e terapias fotodinâmicas,<sup>25</sup> moléculas orgânicas podem ser sintetizadas com relativa facilidade e otimizadas via engenharia molecular.<sup>26</sup>

Esta possibilidade de modificação da estrutura molecular é muito importante do ponto de vista das não linearidades ópticas, já que as mesmas apresentam dependência com a estrutura molecular.<sup>27-28</sup> Por exemplo, as pontes  $\pi$  das moléculas orgânicas permitem deslocalização eletrônica,<sup>29</sup> desta forma na presença do campo elétrico a polarização molecular torna-se maior, podendo desta forma contribuir para as não linearidades ópticas.<sup>30</sup> Outra estratégia que pode ser utilizada para aumentar a polarização molecular na presença do campo óptico é a adição de grupos doadores ou aceitadores de elétrons que contribuem com

transferência de cargas.<sup>31-32</sup> De uma forma geral, as não linearidades dependem da polarização eletrônica, por este motivo estas estratégias podem ser utilizadas para engrandecimento dos fenômenos não lineares. Desta forma é de interesse buscar uma família de moléculas que apresentam fácil sintetização e engenharia, no que tange a suas estruturas e substituintes para estudos e aplicações em óptica não linear.

As chalconas são moléculas orgânicas muito conhecidas, sendo encontradas naturalmente em plantas.<sup>33</sup> Estas moléculas são de baixo custo e facilmente sintetizadas em laboratórios, apresentando várias aplicações biológicas como atividade antibacteriana,<sup>34</sup> anticâncer<sup>35</sup> anti-inflamatório,<sup>36</sup> entre outros.<sup>37</sup> Entretanto, nos últimos anos, estudos tem mostrado que estas moléculas também exibem boa cristalização,<sup>38</sup> intensa absorção na região do UV/Vis,<sup>39</sup> e principalmente, podem apresentar não linearidades ópticas de segunda e terceira ordem que podem ser engrandecidas via engenharia molecular.<sup>40</sup> Devido a estas características as chalconas tornam-se uma escolha interessante para as pesquisas em óptica não linear. E via engenharia molecular é possível produzir chalconas com estruturas moleculares similares, que diferem entre si apenas pelo substituinte ou pela posição das conjugações. Desta forma podemos entender como mudanças nas estruturas moleculares podem influenciar as propriedades ópticas não lineares, visando a produção de novos materiais funcionais e/ou modelos que descrevam seus comportamentos.

Nesta tese focamos nossa atenção na exploração das propriedades ópticas não lineares de oito bi-chalconas. As moléculas estudadas foram divididas em dois grupos. O primeiro grupo foi composto por moléculas que apresentam a mesma estrutura molecular, diferenciando entre si apenas pelo substituinte na posição *meta* do anel aromático, sendo eles o Cloro (Cl), Bromo (Br), Metil (CH<sub>3</sub>), Nitro (NO<sub>2</sub>) e Etoxilo (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). O segundo grupo é composto por moléculas que apresentam o mesmo substituinte Nitro (NO<sub>2</sub>), porém que diferem entre si pela posição do substituinte no anel aromático e pela posição das saturações no ciclohexeno.

As moléculas foram dissolvidas em Dimetilsulfóxido (DMSO) e caracterizadas opticamente (linear e não linear). As medidas lineares foram realizadas na faixa espectral de 250 á 800 nm. As não linearidades de segunda ordem foram caracterizadas via a técnica de Espalhamento Hyper Rayleigh<sup>41</sup> em 532 nm revelando valores de primeira hiperpolarizabilidade entre 14,7 e 43,3 10<sup>-30</sup>cm<sup>5</sup>/esu. Para as não linearidades de terceira ordem foi empregado a técnica de z-scan absorptivo<sup>42</sup> em uma larga banda espectral, de 480 até 850 nm, permitindo a obtenção dos espectros de absorção de dois fótons, de onde obtivemos valores máximos para a seção de choque máximo variando de 7 até 32 GM. Apesar



dos valores experimentais serem considerados de baixa magnitude eles permitiram um amplo estudo, pois estes resultados foram modelados respectivamente usando a teoria de densidade funcional (*density functional theory* TD-DFT) e o modelo da soma de estados (*sum-over-states* SOS),<sup>43</sup> os quais forneceram as propriedades espectroscópicas de cada molécula. As propriedades dos substituintes de aceitar ou doar elétron e as estruturas moleculares foram associados com as intensidades das propriedades ópticas não lineares.

Em suma, esta tese encontra-se organizada da seguinte forma: No capítulo 2 abordamos de forma minuciosa o processo de absorção multifotônica, utilizando o tratamento semi-clássico da interação da luz com a matéria, pelo qual desenvolveremos o modelo do SOS. Na sequência o capítulo 3 aborda as moléculas que foram empregadas no desenvolvimento deste trabalho, juntamente as técnicas espectroscópicas que utilizamos. No capítulo 4 apresentamos os resultados que obtivemos bem com as discussões pertinentes. No capítulo 5 trazemos as conclusões deste trabalho e suas perspectivas. E ao fim trazemos as referências deste trabalho.



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Esta seção aborda os principais conceitos teóricos necessários para a compreensão desta Tese. Iniciando com os fundamentos da óptica linear, e posteriormente expandindo para o campo da óptica não linear. Nos processos não lineares abordaremos mais especificamente a absorção de dois fótons e a primeira hiperpolarizabilidade, os quais são o foco deste trabalho.

### 2.1 Óptica Linear

A óptica é o ramo da física que estuda as interações da radiação eletromagnética com o meio material, sendo que, as propriedades ópticas de um material são consequências de como as cargas que o constitui reagem devido a interação com o campo da luz incidente (campo óptico). O campo elétrico da luz promove a aceleração das cargas, as quais passam a se comportar como novas fontes de radiação, resultando na emissão de um campo composto pela contribuição de todas as cargas que participaram do processo. Para a descrição dos fenômenos ópticos consideraremos o campo elétrico que compõe a luz descrito conforme<sup>44</sup>:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left( \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + c. c. \right) \quad (1)$$

em que  $\omega$  é a frequência de oscilação do campo elétrico,  $\vec{k}$  é o vector de onda dado por  $\vec{k} = \frac{2\pi n}{\lambda} = \omega n/c$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $n$  o índice de refração, e  $c. c.$  significa o complexo conjugado. Devido a composição do meio material ser de cargas negativas e positivas, o campo elétrico provoca uma indução de dipolos oscilantes.<sup>45</sup> Para pequenas intensidades do campo, inferior as de ligação dos elétrons aos núcleos atômicos, a radiação atua como uma pequena perturbação, fazendo com que os momentos de dipolo induzidos ( $\vec{\mu}_{ind}$ ) sejam proporcionais ao campo,<sup>46</sup>

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2)$$

$\alpha$  é a polarizabilidade molecular de primeira ordem. A soma destes dipolos fornece a polarização total do meio, resultando na resposta macroscópica do material ao campo elétrico,<sup>48</sup>

$$\vec{P}(\vec{r}, \omega) = \sum_i^n \vec{\mu}_i(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (3)$$

Em que  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\vec{\chi}^{(1)}$  é a susceptibilidade de primeira ordem, a qual traz todas as propriedades ópticas lineares do meio macroscópico, descrevendo processos como refração, absorção linear, espalhamento entre outros.

## 2.2 Óptica não linear

Na seção anterior, foram considerados campos ópticos de baixa intensidade. Porém quando fontes de luz intensas, como os lasers, interagem com material a intensidade do campo incidente podem até se aproximar da ordem dos campos interatômicos ( $\sim 10^8$  V/m),<sup>47</sup> fazendo com que as interações das cargas com os campos não possa mais ser tratada como uma pequena perturbação, resultando em uma polarização cuja resposta é não linear com o campo elétrico. A polarização então pode ser descrita via uma expansão em potências do campo,<sup>48</sup>

$$\vec{P}(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} : \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} \dots \quad (4)$$

Os coeficientes  $\vec{\chi}^{(n)}$  são os tensores de susceptibilidades elétricas de ordem  $n$ , que relacionam as propriedades intrínsecas do meio material, carregando a informação do grau de não linearidade da resposta do meio com o campo externo.  $\vec{\chi}^{(1)}$  se refere as propriedades ópticas lineares,  $\vec{\chi}^{(2)}$ ,  $\vec{\chi}^{(3)}$  ....  $\vec{\chi}^{(n)}$  relacionam as propriedades ópticas não lineares dos materiais, cujas magnitudes descrevem as intensidades dos processos ópticos não lineares de segunda, terceira até a  $n$ -ésima ordem respectivamente. Desta forma a polarização total pode ser descrita via um termo linear e um não linear:

$$\vec{P}(\vec{r}, \omega) = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad (5)$$

com  $\vec{P}_L = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} : \vec{E}$  e  $\vec{P}_{NL} = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} \dots$

Podemos observar as consequências da polarização não linear ao substituímos o campo elétrico na forma da Eq. 1 em  $\vec{P}_{NL}$ , que por simplificação consideraremos como escalares com componente espacial em  $z$ , e apenas os termos de segunda e terceira ordem,

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[ \frac{1}{2} (E_0 e^{-i(\omega t - kz)} + c.c.) \right]^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \left[ \frac{1}{2} (E_0 e^{-i(\omega t - kz)} + c.c.) \right]^3 \quad (6)$$

Ao expandir as potências é possível observar o surgimento de termos do tipo  $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0 E_0^*$ ,  $\frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 e^{-i(2\omega t - 2kz)}$ ,  $\frac{1}{8} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^2 e^{-i(3\omega t - 3kz)}$  entre outros, significando que novas componentes com frequências distintas do campo original surgem, devido a polarização não linear do meio. O termo independente da frequência descreve a retificação óptica, caracterizada por uma polarização DC que surge devido a não linearidade de segunda ordem. O termo com frequência  $2\omega$  e  $3\omega$  representam os processos de geração de segundo (*SHG, Second Harmonic Generation*) e terceiro harmônico (*THG, Third Harmonic Generation*), no qual a frequência original é dobrada ou triplicada devido a não linearidade de segunda e terceira ordem respectivamente. Estes processos podem ser representados esquematicamente conforme ilustra a figura 1.

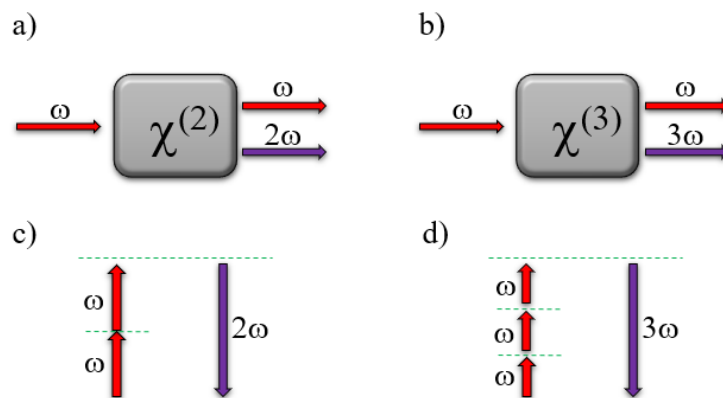


Figura 1 - (a) e (b) Ilustração dos processos de (*SHG*) e (*THG*), (c) e (d) respectivos diagramas de energia.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A linha sólida na figura 1 (c) e (d) representam o estado fundamental, e as linhas pontilhadas os estados virtuais, (estados que não são autovalores das funções de onda que descrevem o sistema. No processo de geração de harmônicos os fótons incidentes de frequência  $\omega$  são destruídos para a geração de um fóton de frequência  $n\omega$ , em que  $n$  representa a ordem de geração (segunda, terceira, ...).

Os termos de ordem ímpar e par na Eq. 4 originam respostas não lineares únicas, sendo a simetria do meio também importante para o surgimento destas não linearidades. Por exemplo, o termo  $\tilde{\chi}^{(2)}$  é nulo em materiais centro simétricos, enquanto o termo  $\tilde{\chi}^{(3)}$  independe da simetria do meio. O termo  $\tilde{\chi}^{(3)}$  também é o responsável pela absorção de dois fótons nos materiais.

### 2.3 Não linearidades de 2ª Ordem ( $\chi^{(2)}$ )

Para tratarmos das não linearidades de segunda ordem ( $\tilde{\chi}^{(2)}$ ) precisamos levar em conta a importância da simetria do sistema. Esta não linearidade aparece somente em materiais não centro simétricos. Materiais com centro de inversão, conforme ilustra a figura 2, não apresentarão não linearidades de segunda ordem, pois a operação de inversão sobre este sistema não modifica a sua configuração.

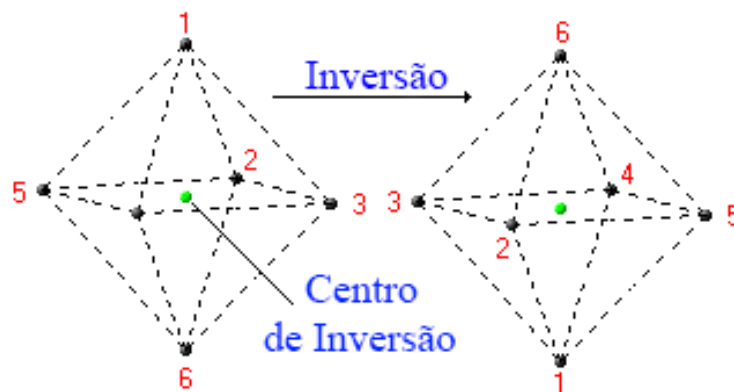


Figura 2 - Estrutura centrossimétrica. A operação de Inversão não altera a geometria devido a existência do centro de inversão.

Fonte: Adaptada de INVERSION I.<sup>49</sup>

Isso acontece devido ao fato da operação de inversão sobre os sistemas centrossimétricos não alterar a sua configuração. Podemos descrever matematicamente esta dependência da simetria ao considerarmos a dependência entre o campo elétrico da luz aplicado ( $E_0(\vec{r}, t)$ ) e o campo elétrico gerado ( $E_f(\vec{r}, t)$ ) ser quadrático, conforme equação 7:

$$E_f(\vec{r}, t) \propto \chi^{(2)} E_0^2(\vec{r}, t) \quad (7)$$

observamos que ao realizarmos uma inversão nas coordenadas do campo, temos:

$$E_0(\vec{r}, t) \rightarrow -E_0(\vec{r}, t) \quad (8)$$

$$E_f(\vec{r}, t) \rightarrow -E_f(\vec{r}, t) \quad (9)$$

Sendo o meio material simétrico,  $\chi^{(2)}$  não sofre alterações e desta forma:

$$-E_f(\vec{r}, t) \propto \chi^{(2)}(-E_0)^2(\vec{r}, t) = -E_f(\vec{r}, t) \propto \chi^{(2)}E_0^2(\vec{r}, t) \quad (10)$$

A única forma da Eq. 10 ser satisfeita é se e somente se  $\chi^{(2)}$  for nulo (visto que o campo não é nulo). Assim não deve ocorrer linearidades de segunda ordem para sistemas centrossimétricos.

Dentre os fenômenos comumente gerados por materiais com  $\chi^{(2)}$ , temos a Geração por Soma de Frequência (*Sum Frequency Generation, SFG*), Geração por Diferença de Frequência (*Difference Frequency Generation, SFG*), Geração de Segundo Harmônico (*Second Harmonic Generation, SFG*), Retificação Óptica (*Optical Rectification, OR*) e o Espalhamento Hyper Rayleigh (*Hyper Rayleigh Scattering, HRS*). Destes fenômenos o nosso interesse recai sobre o Espalhamento Hyper Rayleigh. O qual será descrito em maiores detalhes na próxima seção.

### 2.3.1 Espalhamento Hyper Rayleigh (HRS)

Como o próprio nome sugere, o *HRS* é um processo de espalhamento da luz. Sua origem pode ser entendida ao escrever a equação dos dipolos induzidos no material devido a incidência de um campo elétrico:

$$\vec{p}(\vec{r}, \omega) = \vec{p}(0) + \vec{\alpha}:\vec{E} + \frac{\vec{\beta}}{2}:\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (11)$$

Nesta equação  $\vec{p}(0)$  representa o momento de dipolo estático do material,  $\vec{\alpha}$  é o tensor que descreve a primeira polarizabilidade, e  $\vec{\beta}$  a segunda polarizabilidade, também chamado de

primeira hyperpolarizabilidade. Por simplificação trabalharemos com as componentes escalares das equações.

Os termos de polarizabilidade são modulados pelos movimentos atômicos do material, e pode ser descrito da forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_m t + \dots \quad (12)$$

O termo  $\omega_m$  representa a frequência normal de vibração ou rotação do sistema. Consideremos então um campo elétrico na forma senoidal e com frequência  $\omega$  dado por:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (13)$$

A interação do campo elétrico com o sistema pode ser descrito matematicamente ao acoplarmos as Eq. 11, 12 e 13 gerando então os termos:

$$\alpha_0 E \sin(\omega t) \quad (14)$$

$$\frac{\beta}{2} E E \sin(2\omega t) \quad (15)$$

As quais descrevem respectivamente o caso linear (Espalhamento Rayleigh) e o caso não linear que é o HRS. Queremos ainda salientar neste tópico as diferenças entre o HRS e o SHG, visto que pouco material é encontrado na literatura a esse respeito. Ambos são processos não lineares de segunda ordem e chamam a atenção devido a “similaridade”. Em ambos os casos fótons de excitação de frequência  $\omega$  são convertidos em fótons de frequência  $2\omega$ .

É importante apontar que o HRS é um fenômeno considerado fraco, em relação a SHG, também não é coerente e se origina da interação não linear dos momentos de dipolos induzidos do meio e do campo de excitação. Por outro lado, o SHG se origina da interação de dois campos que se acoplam entre si devido a fenômenos não lineares, sendo associados com o campo de excitação e a derivada espacial do campo re-emitido. No processo de SHG deve ocorrer casamento de fase das ondas, fazendo com que seja um fenômeno coerente, de tal forma, que sua intensidade seja muito mais intenso que o HRS. Na seção 3, onde serão apresentados os métodos experimentais, abordaremos mais aspectos referentes ao HRS.



## 2.4 Não Linearidades de 3ª Ordem ( $\chi^{(3)}$ )

As não linearidades de terceira ordem ( $\chi^{(3)}$ ), podem aparecer em qualquer material, independente de sua simetria. Isso pode ser constatado por um procedimento análogo ao apresentado nas Eq. 7 – 10, para um processo de terceira ordem. Considerando o campo aplicado ( $E_0(\vec{r}, t)$ ) e o campo gerado ( $E_f(\vec{r}, t)$ ) com dependência cúbica temos:

$$E_f(\vec{r}, t) \propto \chi^{(3)} E_0^3(\vec{r}, t) \quad (16)$$

Observamos que ao realizarmos uma inversão nas coordenadas do campo, temos:

$$E_0(\vec{r}, t) \rightarrow -E_0(\vec{r}, t) \quad (17)$$

$$E_f(\vec{r}, t) \rightarrow -E_f(\vec{r}, t) \quad (18)$$

nos levando a:

$$-E_f(\vec{r}, t) \propto \chi^{(3)} (-E_0)^3(\vec{r}, t) = -E_f(\vec{r}, t) \propto -\chi^{(3)} E_0^3(\vec{r}, t) \quad (19)$$

que pode ser satisfeita, independentemente da simetria do meio.

Os principais fenômenos oriundos deste tipo de não linearidade são, a Geração por Soma de Frequência (*Sum Frequency Generation, SFG*), Geração por Diferença de Frequência (*Difference Frequency Generation, SFG*), Geração de Terceiro Harmônico (*Third Harmonic Generation, TFG*), Índice de Refração Dependente da Intensidade (*Intensity Dependent Refractive Index*) e a Absorção de Dois Fótons (*Two Photons Absorption, 2PA*). Destes fenômenos, o nosso interesse recai sobre o processo da absorção de dois fótons.

### 2.4.1 Absorção de dois fótons (A2F)

Uma transição eletrônica entre dois estados pode ocorrer com a absorção de um fóton (A1F), sendo a diferença de energia entre os estados igual a do fóton absorvido. Entretanto, este tipo de transição também pode ocorrer via absorção de dois fótons (A2F), desde que a

soma da energia dos fótons seja equivalente a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado. Para este processo ocorrer é necessário que a luz incidente possua intensidade extremamente alta, o que pode ser conseguido via focalização de pulsos lasers ultracurtos. Estes pulsos focalizados na amostra podem promover absorções multifotônicas (dois ou mais fótons) pois a intensidade no plano focal pode alcançar valores da ordem de GW/cm<sup>2</sup>. Assim, a absorção da luz passará a ser descrita por novos termos, a A2F será descrita por um coeficiente de absorção  $\beta$ , o qual é somado ao coeficiente absorção linear  $\alpha_0$ , fornecendo o coeficiente de absorção total do material dado por<sup>50</sup>:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (20)$$

Observamos que o coeficiente de A2F aparece multiplicado pela intensidade da luz, indicando que a absorção total do material agora é uma função da intensidade luminosa. Como já abordamos, a A2F é um processo não linear de terceira ordem, e o coeficiente de A2F deriva da parte imaginária do  $\tilde{\chi}^{(3)}$ <sup>51</sup>, conforme

$$\text{Im}[\chi^{(3)}] = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (21)$$

O coeficiente de A2F está relacionado com a seção de choque da A2F ( $\sigma_{A2F}$ ), uma grandeza cuja magnitude está relacionada a probabilidade de absorção da luz, e a relação entre  $\beta$  e  $\sigma_{A2F}$  é dada por<sup>52</sup>:

$$\sigma_{A2F} = \frac{\hbar \omega \beta}{N} \quad (22)$$

em que  $N$  é a densidade de absorvedores por unidade de volume. O processo da A2F pode ser entendido via um diagrama de energia, conforme ilustrado na figura 3.

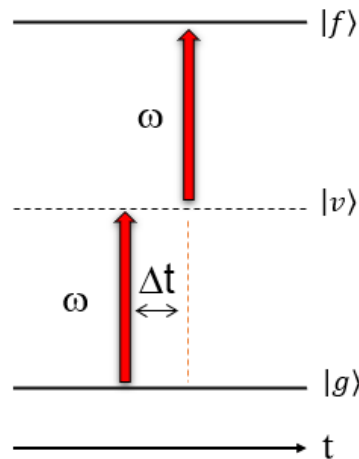


Figura 3 - Processo da Absorção de dois fótons degenerados, provocando a excitação do elétron do estado inicial  $|g\rangle$  para o estado final  $|f\rangle$ ,  $|v\rangle$  representa um estado virtual intermediário

Fonte: Elaborada pelo autor.

A transição entre os estados  $|g\rangle$  e  $|f\rangle$  passando pelo estado virtual  $|v\rangle$  ocorre num intervalo de tempo  $\Delta t$ , dado pelo Princípio de Incerteza de Heisenberg de forma que  $\Delta t \sim \hbar/2\Delta E$ , em que  $\Delta E$  é a diferença de energia entre o nível virtual e o próximo nível real do material. Desta forma a diminuição do  $\Delta E$  proporciona um aumento no intervalo de tempo permitido para absorções sucessivas, assim a medida que a energia de um fóton se aproxima da energia de transição para o estado real, maior é o seção de choque para A2F. Este fenômeno é chamado de engrandecimento ressonante da não linearidade, e será discutido posteriormente.

### 2.4.2 Absorção da Luz: Tratamento Teórico

Usualmente existem dois tratamentos para descrever a seção de choque de A2F<sup>4</sup>. Um deles descreve a interação via potencial vetor e o outro via potencial elétrico. Estes diferentes tratamentos levavam a confusões no que diz respeito as equações utilizadas para ajustar os dados experimentais. Desta forma apresentamos aqui um desenvolvimento minucioso utilizando o potencial elétrico na interação, de maneira clara, visto que tal desenvolvimento não é encontrado de forma clara e completa na literatura, a fim de facilitar o trabalho dos demais que usarão esta tese como fonte de consulta.

Para a descrição da A2F usaremos aqui o modelo semiclássico, no qual os níveis energéticos são quantizados e o campo radiativo é não quantizado.

Iniciemos considerando uma função de onda  $\psi(\vec{r}, t)$  a qual deve obedecer a equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\vec{r}, t) \quad (23)$$

nesta expressão,  $\hat{H}$  representa o Hamiltoniano, que pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (24)$$

no qual  $\hat{H}_0$  é o Hamiltoniano para o sistema sem a perturbação do campo óptico,

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mu}\vec{E}(\vec{r}, t) \quad (25)$$

$\hat{\mu} = -e\hat{r}$ , representa a energia de interação entre o campo óptico aplicado, o qual por simplicidade tomaremos como sendo monocromático e descrito por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2}(\vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t} + \vec{E}^*(\vec{r})e^{+i\omega t}) \quad (26)$$

supondo que as soluções da equação de Schrödinger para o sistema não perturbado são conhecidas, e que as autofunções relacionadas aos autovalores da energia podem ser representadas pela expressão:

$$\psi_n(\vec{r}, t) = u_n(\vec{r})e^{-i\omega_n t}, \quad \text{com } \hbar\omega_n = E_n. \quad (27)$$

A Eq. 27 satisfaz a Eq. 23, quando  $\hat{V}(t) = 0$ , se  $u_n(\vec{r})$  satisfaz a equação:

$$\hat{H}_0 u_n(\vec{r}) = E_n u_n(\vec{r}) \quad (28)$$

Com a condição acima satisfeita, podemos retornar ao caso geral, no qual existe a presença de um potencial de interação dependente do tempo  $\hat{V}(t)$ , e assim temos:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t))\psi(\vec{r}, t) \quad (29)$$

Como as autofunções do  $\hat{H}_0$  formam uma base completa, é possível expressar a solução da Eq. 29 como uma combinação linear destes auto-estados

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_l a_l(t) u_l(\vec{r}) e^{-i\omega_l t} \quad (30)$$

Introduzindo 30 na equação 29 obtemos:

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_l \frac{da_l(t)}{dt} u_l(\vec{r}) e^{-i\omega_l t} + i\hbar \sum_l (-i\omega_l) a_l(t) u_l(\vec{r}) e^{-i\omega_l t} = \\ \sum_l a_l(t) \hat{H}_0 u_l(\vec{r}) e^{-i\omega_l t} + \sum_l a_l(t) \hat{V} u_l(\vec{r}) e^{-i\omega_l t} \end{aligned} \quad (31)$$

Como  $\hat{H}_0 u_l(\vec{r}) = E_l u_l(\vec{r}) = \hbar\omega_l u_l(\vec{r})$ , o segundo e terceiro termo da Eq. 31 se cancelam, e a equação se reduz a:

$$i\hbar \sum_l \frac{da_l(t)}{dt} u_l(\vec{r}) e^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l(t) \hat{V} u_l(\vec{r}) e^{-i\omega_l t} \quad (32)$$

Podemos utilizar a condição de ortogonalidade das autofunções a qual é dada por:

$$\int u_m^*(\vec{r}) u_l(\vec{r}) d^3r = \delta_{ml} \quad (33)$$

E desta for multiplicar ambos os lados da equação por  $u_m^*(\vec{r})$  e integrar em todo espaço, que nos levará a:

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_l a_l(t) \int u_m^*(\vec{r}) \hat{V} u_l(\vec{r}) d^3r e^{-i\omega_l t} \quad (34)$$

$\omega_{lm} = \omega_l - \omega_m$  e fazendo  $V_{ml} = \int u_m^*(\vec{r}) \hat{V} u_l(\vec{r}) d^3r$ , que representa os elementos de matriz da energia de interação, temos:

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_l a_l(t) V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t} \quad (35)$$

Normalmente tal equação é impossível de ser resolvida de forma analítica, desta forma usamos a teoria de perturbação do tempo, na qual introduziremos um parâmetro de expansão  $\delta$ , o qual pode variar entre zero e um. Substituindo  $V_{ml}$  por  $\delta V_{ml}$ , e expandindo os coeficientes  $a_m(t)$  em potências de  $\delta$ ,

$$a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + \delta a_m^{(1)}(t) + \delta^2 a_m^{(2)}(t) + \dots \quad (36)$$

Ao substituírmos, temos:

$$\frac{d(a_m^{(0)}(t) + \delta a_m^{(1)}(t) + \delta^2 a_m^{(2)}(t) + \dots)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_l (a_l^{(0)}(t) + \delta a_l^{(1)}(t) + \delta^2 a_l^{(2)}(t) + \dots)(t) \delta V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}, n \in N^* \quad (37)$$

Buscamos as soluções que são independentes do termo  $\delta$ , desta forma isso ocorre quando os termos da esquerda apresentam o mesmo coeficiente da perturbação dos termos a direita. Chegamos assim a:

$$\frac{da_m^{(n)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(n-1)}(t) V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}, \quad n \in N^* \quad (38)$$

Desta expressão geral podemos descrever a absorção multifotônica de ordem  $n$ , onde  $n$  representa o número de fótons que serão absorvidos na transição eletrônica.

## Absorção Linear

Descrever a absorção linear fóton ( $n = 1$ ), é o primeiro passo, para obter uma expressão para a A2F. Consideremos um sistema de dois níveis. No momento inicial, onde não há interação com o campo óptico, o sistema se encontra em um estado fundamental  $|g\rangle$ , sem que ocorra transição para o estado final  $|f\rangle$ . Desta forma temos:

$$a_l^{(n-1)} = a_g^{(0)}(t) = 1, \quad (39)$$

a componente de interação do campo com a matéria ( $V_{fg}$ ) é dada por:

$$V_{fg} = -\frac{\mu_{fg}}{2}(Ee^{-i\omega t} + E^*e^{i\omega t}) \quad (40)$$

Fazendo com que a Eq. 38 tome a forma:

$$\frac{da_f^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{1}{2i\hbar}\mu_{fg}(Ee^{-i(\omega_{fg}-\omega)t} + E^*e^{i(\omega_{fg}+\omega)t}) \quad (41)$$

A integração da Eq. 41 em um intervalo de tempo  $[0, t]$  fornece,

$$a_f^{(1)}(t) = \frac{\mu_{fg}E}{2\hbar(\omega_{fg} - \omega)}[e^{-i(\omega_{fg}-\omega)t} - 1] + \frac{\mu_{fg}E^*}{2\hbar(\omega_{fg} + \omega)}[e^{i(\omega_{fg}+\omega)t} - 1] \quad (42)$$

O termo  $\omega_{fg} - \omega$  está relacionado com a absorção de um fóton. Já o termo o termo  $\omega_{fg} + \omega$  descreve o processo de emissão estimulada. Como nosso interesse é no processo de absorção, desconsideraremos apartir deste ponto o termo relacionado a emissão estimulada.

Sendo o coeficiente  $a_f^{(1)}(t)$  a amplitude de probabilidade, podemos obter probabilidade  $P_f^{(1)}(t)$  do átomo estar no estado  $|f\rangle$  no instante  $t$  pelo seu módulo ao quadrado, dado por:

$$P_f^{(1)}(t) = |a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\mu_{fg}E|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{-i(\omega_{fg}-\omega)t} - 1}{(\omega_{fg}-\omega)} \right|^2 \quad (43)$$

o termo  $\left| \frac{e^{-i(\omega_{fg}-\omega)t} - 1}{(\omega_{fg}-\omega)} \right|^2$  pode ser reescrito como  $\frac{4\sin^2[(\omega_{fg}-\omega)t/2]}{(\omega_{fg}-\omega)^2} = f(t)$ , desta forma a Eq.

43 se resume em:

$$P_f^{(1)}(t) = \frac{|\mu_{fg}E|^2}{4\hbar^2} f(t) \quad (44)$$

Podemos fazer uma substituição de variável para  $f(t)$ , fazendo  $(\omega_{fg}-\omega)t/2 = x$  teremos então  $f(t) = \frac{t^2 \sin^2 x}{x^2}$ . A figura 4 mostra o gráfico para  $f(t)$ .

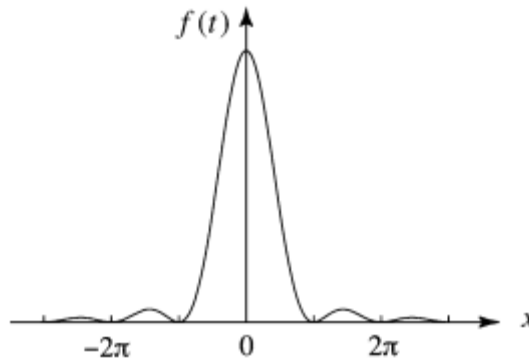


Figura 4 - Aproximação de  $f(t)$  como uma função Delta de Dirac.

Fonte: Adaptada de BOYD<sup>3</sup>

Quando consideramos o tempo de interação progredindo para o infinito temos que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = 2\pi t \delta(\omega_{fg} - \omega). \quad (45)$$



Assim a probabilidade do sistema estar no estado excitado pode ser representado como:

$$P_f^{(1)}(t) = \frac{|\mu_{fg}E|^2}{4\hbar^2} 2\pi t \delta(\omega_{fg} - \omega) \quad (46)$$

Porém, tal resultado precisa ser ajustado, pois a função delta não descreve corretamente a situação física real. O nível de energia do estado  $|f\rangle$  não é bem definido, sendo na realidade uma distribuição, devido aos diversos processos do alargamento de linha espectral. Desta forma o estado final  $|f\rangle$ , deve ser descrito por uma densidade de estado  $\rho_f(\omega_{fg})$ , onde  $\rho_f(\omega_{fg})d\omega_{fg}$ , é a probabilidade da frequência de transição estar entre  $\omega_{fg}$  e  $\omega_{fg} + d\omega_{fg}$ . Usualmente  $\rho_f(\omega_{fg})$  é definida como a função da forma de linha, que normalmente é adotado uma Lorentziana, dada por:

$$\rho_f(\omega_{fg}) = \left[ \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{fg}(n\omega)/2}{(\omega_{fg} - n\omega)^2 + (\Gamma_{fg}(n\omega)/2)^2} \right] \quad (47)$$

onde  $n$  representa o número de fótons envolvidos na transição. É possível então calcular a probabilidade desta transição ocorrer, integrando sobre todo o espectro de frequências, conforme Eq. 48:

$$\begin{aligned} P_f^{(1)}(t) &= \frac{|\mu_{fg}E|^2}{4\hbar^2} \int_0^\infty \rho_f(\omega_{fg}) 2\pi t \delta(\omega_{fg} - \omega) d\omega_{fg} \\ &= \frac{2\pi |\mu_{fg}E|^2 t}{4\hbar^2} \rho_f(\omega_{fg} = \omega) \end{aligned} \quad (48)$$

Podemos definir a taxa de transição ao diferenciarmos a probabilidade pelo tempo, que nos leva a:

$$R_{fg}^{(1)} = \frac{dP_f^{(1)}(t)}{dt} = \frac{2\pi |\mu_{fg}E|^2}{4\hbar^2} \rho_f(\omega_{fg} = \omega) \quad (49)$$

A Eq. 49 é um caso especial da Regra de Ouro de Fermi, indicando a transição de um estado para uma distribuição de estados. Podemos também definir a seção de choque da A1F como a razão entre a taxa de transição pelo fluxo de fótons elevado ao número de fótons que participam do processo:

$$\sigma_{fg}^{(1)}(\omega) = \frac{R_{fg}^{(1)}}{\varphi^1} \quad (50)$$

$$\text{Com } \varphi = \frac{n\varepsilon_0 c |E|^2}{2\hbar\omega}$$

$$\sigma_{fg}^{(1)}(\omega) = \frac{\pi |\mu_{fg}|^2}{n\varepsilon_0 c \hbar} \omega \rho_f(\omega_{fg} = \omega) \quad (51)$$

Definido as equações para a A1F podemos seguir para a A2F.

### Absorção de Dois Fótons

A descrição para A2F segue padrões similares aos da absorção linear. Porém neste caso considera-se um sistema de três níveis, com  $|g\rangle$  e  $|f\rangle$  representando os estados iniciais e finais respectivamente e um estado intermediário virtual  $|v\rangle$ , conforme mostrado mais acima na figura 2.2.

A energia de interação, considerando apenas o termo responsável pela absorção é dado por:

$$\hat{V}(t) = -\frac{\hat{\mu}}{2} \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (52)$$

Para a A2F  $n = 2$ , e a Eq. 38 é reescrita como:

$$\frac{da_f^{(2)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_i a_i^{(1)}(t) V_{fi} e^{-i\omega_{i1}t} \quad (53)$$

O termo  $a_i^{(1)}$  foi previamente determinado na absorção de um fóton, Eq. 42, substituindo na equação acima, junto com a energia de interação do momento de dipolo chegaremos a:

$$\frac{da_f^{(2)}(t)}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv} \mu_{vg} E^2}{4\hbar(\omega_{vg} - \omega)} \left( e^{-i(\omega_{fg} - 2\omega)t} - e^{i(\omega_{fv} - \omega)t} \right) \quad (54)$$

como estamos interessados na transição por dois fótons, o termo com dependência em  $\omega$  será descartado, e a Eq. 54 tomará a forma:

$$\frac{da_f^{(2)}(t)}{dt} = \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}E^2}{4\hbar^2(\omega_{vg} - \omega)} (e^{-i(\omega_{fg}-2\omega)t}) \quad (55)$$

Integrando sobre o intervalo de tempo  $[0, t]$  chegaremos em:

$$a_f^{(2)}(t) = \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}E^2}{4\hbar^2(\omega_{vg} - \omega)} \frac{(e^{-i(\omega_{fg}-2\omega)t} - 1)}{(\omega_{fg} - 2\omega)} \quad (56)$$

Ao quadrarmos esta amplitude de probabilidade, chegaremos a probabilidade da transição ocorrer, conforme Eq. 57,

$$P_f^{(2)}(t) = |a_f^{(2)}(t)|^2 = \left| \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}E^2}{4\hbar^2(\omega_{vg} - \omega)} \right|^2 \left| \frac{e^{-i(\omega_{fg}-2\omega)t} - 1}{(\omega_{fg} - 2\omega)} \right|^2 \quad (57)$$

De forma análoga ao caso linear, no limite do tempo progredindo para infinito o termo  $\left| \frac{e^{-i(\omega_{fg}-2\omega)t} - 1}{(\omega_{fg} - 2\omega)} \right|^2$  torna-se  $2\pi t \delta(\omega_{fg} - 2\omega)$  e a probabilidade então é dada por:

$$P_f^{(2)}(t) = \left| \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}E^2}{4\hbar^2(\omega_{vg} - \omega)} \right|^2 2\pi t \delta(\omega_{fg} - 2\omega) \quad (58)$$

Novamente, há a necessidade de correção da função  $\delta(\omega_{fg} - 2\omega)$ , para uma função de linha, devido a densidade de estados que compõe o estado final, alterando a Eq. 57 para:

$$P_f^{(2)}(t) = \left| \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}E^2}{4\hbar^2(\omega_{vg} - \omega)} \right|^2 2\pi t \rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) \quad (58)$$

Calculando a taxa de transição via derivada temporal temos:

$$R_{fg}^{(2)} = \frac{dP_f^{(2)}(t)}{dt} = \left| \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}E^2}{4\hbar^2(\omega_{vg} - \omega)} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) \quad (59)$$

A taxa de transição para a A2F definida em função da seção de choque é,

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = \frac{2R_{fg}^{(2)}}{\varphi^2} \quad (60)$$

Como  $\varphi = \frac{n\varepsilon_0c|E|^2}{2\hbar\omega}$  a seção de choque será dada por:

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = \frac{\pi\omega^2}{n^2\varepsilon_0^2c^2\hbar^2} \left| \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}}{(\omega_{vg} - \omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) \quad (61)$$

Devido a realidade física, esta expressão necessita de um ajuste, quando a frequência  $\omega$  é ressonante com a frequência  $\omega_{vg}$  a seção de choque tende ao infinito, tal correção é feita ao se considerar um fator de amortecimento fenomenológico,  $\Gamma$ , o qual está relacionado a largura de linha do estado eletrônico. Desta forma temos:

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = \frac{\pi\omega^2}{n^2\varepsilon_0^2c^2\hbar^2} \left| \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}}{(\omega_{vg} - \omega) + i\Gamma_{vg}(\omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) \quad (62)$$

Ao convertemos para o CGS a expressão da seção de choque para a A2F toma a forma:

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = 2 \frac{(2\pi)^5}{(nch)^2} \omega^2 \left| \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}}{(\omega_{vg} - \omega) + i\Gamma_{vg}(\omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) \quad (63)$$

Esta expressão já traz correção que inclui o índice de refração  $n$  do meio o qual influencia a seção de choque da A2F.

Entretanto para o modelo da soma dos estados de energia (*SOS sum over states*), é necessário analisar as condições que podem ou não levar a regras de seleções, assunto este que abordamos na seguinte seção.

### 2.3.2 Regras de Seleção

Na Eq. 63 observamos a dependência entre a seção de choque da A2F com os momentos de dipolo de transição  $\mu_{fv}$  e  $\mu_{vg}$ , que de forma simplificada pode ser expressa por:

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) \propto \left| \sum_{v,f} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}}{(\omega_{vg} - \omega) + i\Gamma_{vg}(\omega)} \right|^2 \quad (64)$$

Os momentos de dipolo de transição são escritos como:

$$\mu_{mn} = \int u_m^*(\vec{r}) \mu u_n(\vec{r}) d^3r \quad (65)$$

Desta forma, se a molécula for centrosimétrica, as funções de onda correspondentes aos níveis de energia distintos possuem algum grau de simetria, limitando as transições que podem ocorrer entre estes níveis. Assim as funções de onda  $u(\vec{r})$  que descrevem o orbital podem apresentar as simetrias, paridades, *gerade* e *ungerade*, as quais obedecem as relações:

$$u_g(\vec{r}) = u_g(-\vec{r}) \quad (66)$$

$$u_u(\vec{r}) = -u_u(-\vec{r}) \quad (67)$$

Dois casos surgem desta condição, se os níveis de energia envolvidos apresentarem a mesma paridade, a integral zera, e desta forma a transição não pode ocorrer. Caso a paridade dos níveis de energia forem distintos a integral não será mais nula e a transição poderá ocorrer. Assim em moléculas centrossimétricas a A2F pode ocorrer se os estados inicial e final apresentarem as mesmas paridades, ou seja, *gerade*→*gerade* ou *ungerade*→*ungerade*, caso contrário a transição não ocorrerá. É importante notar que as regras para A1F são

opostas, e a transição deve ocorrer entre estados com paridade distintas. Porém se a molécula não apresentar simetria, as funções de ondas que descrevem os orbitais também não apresentaram simetria definida, fazendo com que as regras de seleção sejam relaxadas.

### 2.3.3 Modelo da Soma de Estados

As expressões para a A2F, trazem valores das frequências de transição e dos momentos de dipolo de transição para todos os estados eletrônicos excitados e das respectivas larguras de linha. Porém, de forma experimental nem todos estes valores podem ser obtidos, já que estados de energia muito altos são difíceis de serem completamente caracterizados. Também em muitas situações a interpretação quantitativa e conveniente dos espectros da seção de choque de absorção podem ser obtidos considerando poucos estados de energia. Assim nem todos os parâmetros podem ser determinados via medidas de absorção linear, e o ajuste teórico da A2F pode fornecer parâmetros importantes quanto a estrutura eletrônica das moléculas estudadas. Desta forma nesta seção apresentamos o modelo da soma de estados essenciais, o qual considera poucos níveis de energia para diferentes simetrias. Este modelo foi utilizado em nosso trabalho.

#### Moléculas Centrosimétricas

Para moléculas que possuem centro de inversão, figura 2, há duas propriedades que podem influenciar diretamente a A2F. A regra de seleção, devido a paridade bem definida dos estados, e o fato do momento de dipolo estático serem iguais,  $\mu_{mm} = \mu_{nn}$ , faz com que a diferença seja nula. Considerando um sistema de três níveis de energia com o estado fundamental  $|g\rangle$ , um estado permitido por A1F,  $|v\rangle$ , e um estado permitido para A2F,  $|f\rangle$ , teremos a expressão para as seções de choque, no CGS, dadas por:

$$\sigma_{vg}^{(1)}(\omega) = \frac{(2\pi)^3 |\mu_{vg}|^2}{nch} \omega \rho_v(\omega_{vg} = \omega) \quad (68)$$

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = 2 \frac{(2\pi)^5}{(nch)^2} \omega^2 \frac{|\mu_{fv}\mu_{vg}|^2}{(\omega_{vg} - \omega)^2 + \Gamma_{vg}^2(\omega)} \rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) \quad (69)$$

A seção de choque da absorção também apresenta dependência com a polarização da luz incidente e com os momentos de dipolo de transição. Considerando um meio isotrópico, como uma solução, na qual as moléculas estão aleatoriamente orientadas com respeito ao feixe incidente da luz, podemos considerar a média sobre todas as direções do momento de dipolo molecular, considerando um feixe linearmente polarizado, nos levando a<sup>53</sup>:

$$\overline{|\mu_{vg}|^2} = \frac{1}{3} |\mu_{vg}|^2 \quad (70)$$

$$\overline{|\mu_{fg}|^2 |\mu_{vg}|^2} = \frac{[2 \cos(\theta) + 1]}{15} |\mu_{fg}|^2 |\mu_{vg}|^2 \quad (71)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre os momentos de dipolo de transição, expandindo a expressão das larguras de linha nas Eqs. 68 e 69 e substituindo a média dos momentos de dipolos chegaremos a:

$$\sigma_{vg}^{(1)}(\omega) = \frac{(2\pi)^3 \omega |\mu_{vg}|^2}{3nch} \left[ \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{vg}(\omega)/2}{(\omega_{vg} - \omega)^2 + (\Gamma_{vg}(\omega)/2)^2} \right] \quad (72)$$

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = \frac{2(2\pi)^5 [2 \cos(\theta) + 1]}{15(nch)^2} \left[ \frac{\omega^2 |\mu_{fv} \mu_{vg}|^2}{(\omega_{vg} - \omega)^2 + \Gamma_{vg}^2(\omega)} \right] \left[ \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{vg}(2\omega)/2}{(\omega_{fg} - \omega)^2 + (\Gamma_{vg}(\omega)/2)^2} \right] \quad (73)$$

Assumindo que os momentos de dipolo são paralelos, podemos escrever a forma final das equações para as seções de choque para moléculas centrossimétricas:

$$\sigma_{vg}^{(1)}(\omega) = \frac{1}{3\pi} \frac{(2\pi)^3}{nch} \omega |\mu_{vg}|^2 \left[ \frac{\Gamma_{vg}(\omega)/2}{(\omega_{vg} - \omega)^2 + (\Gamma_{vg}(\omega)/2)^2} \right] \quad (74)$$

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = \frac{2}{5\pi} \frac{(2\pi)^5}{(nch)^2} \left[ \frac{\omega^2 |\mu_{fv}\mu_{vg}|^2}{(\omega_{vg} - \omega)^2 + \Gamma_{vg}^2(\omega)} \right] \left[ \frac{\Gamma_{fg}^2(2\omega)/2}{(\omega_{fg} - 2\omega)^2 + (\Gamma_{fg}^2(2\omega)/2)^2} \right] \quad (75)$$

É importante observarmos que na Eq. 75, no primeiro colchete, há um termo que descreve uma importante característica da A2F. A medida que a energia de transição se aproxima da energia de transição entre os estados fundamental e o permitido por A1F, o denominador se reduz ocasionando o aumento da seção de choque. Este é o efeito conhecido como engrandecimento ressonante e está relacionado com o princípio de incerteza conforme abordado no início deste capítulo.

### Moléculas não Centrosimétricas

A ausência do centro de inversão em uma molécula resulta em momentos de dipolo estático para os estados inicial e final. Estas também não seguem as regras de seleção por paridade, e estados permitido por A1F podem ser acessados por A2F na maioria dos casos. Assim as expressões para a seção de choque de absorção será:

$$\begin{aligned} \sigma_{fg}^{(2)}(\omega) &= 2 \frac{(2\pi)^5}{(nch)^2} \omega^2 \left| \sum_{\substack{v=g,v,f \\ f=g,v,f}} \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}}{(\omega_{vg} - \omega) + i\Gamma_{vg}(\omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) = \\ &2 \frac{(2\pi)^5}{(nch)^2} \omega^2 \left| \frac{\mu_{gg}\mu_{fg}}{-\omega} + \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}}{(\omega_{vg} - \omega) + i\Gamma_{vg}(\omega)} + \frac{\mu_{ff}\mu_{fg}}{(\omega_{fg} - \omega) + i\Gamma_{fg}(\omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{fg} \\ &= 2\omega) \quad (76) \end{aligned}$$

$\mu_{gg}$  e  $\mu_{ff}$  representam os momentos de dipolo permanente dos estados inicial e final, respectivamente. Devido a ausência de simetria nestas moléculas, ambas as transições por um e dois fótons são permitidas para qualquer nível de energia. A Eq. 76 pode ser simplificada uma vez que o nível de energia final nunca está em ressonância com os fótons de excitação no processo da A2F, fazendo com que  $(\omega_{fg} - \omega) \gg \Gamma_{fg}(\omega)$ . No caso de um processo com fótons degenerados temos ainda  $\omega_{fg} - \omega = 2\omega - \omega = \omega$ , que leva a seguinte equação:



$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = 2 \frac{(2\pi)^5}{(nch)^2} \omega^2 \left| \frac{\mu_{fv}\mu_{vg}}{(\omega_{vg} - \omega) + i\Gamma_{vg}(\omega)} + \frac{\Delta\mu_{fg}\mu_{fg}}{\omega} \right|^2 \rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) \quad (77)$$

No qual  $\Delta\mu_{fg}$  é a diferença entre os momentos de dipolo permanente, dado por  $\Delta\mu_{fg} = \mu_{ff} - \mu_{gg}$ . Expandindo o módulo ao quadrado temos:

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = 2 \frac{(2\pi)^5}{(nch)^2} \omega^2 \left[ \frac{|\mu_{fv}\mu_{vg}|^2}{(\omega_{vg} - \omega)^2 + \Gamma_{vg}^2(\omega)} + \frac{|\Delta\mu_{fg}\mu_{fg}|^2}{\omega^2} + 2 \frac{|\mu_{fv}\mu_{vg}\mu_{fg}\Delta\mu_{fg}|}{\omega [(\omega_{vg} - \omega)^2 + \Gamma_{vg}^2(\omega)]} (\omega_{vg} - \omega) \right] \rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) \quad (78)$$

onde o primeiro termo da equação descreve uma transição em um sistema com três níveis de energia, com um estado intermediário real permitido. O segundo termo descreve a transição em um sistema de dois níveis no qual ocorre uma mudança no momento de dipolo permanente da molécula. O último termo da equação corresponde a uma interferência entre as duas primeiras contribuições. É importante notar que dependendo da posição do estado intermediário o último termo pode diminuir ou aumentar a seção de choque da A2F. Se o nível intermediário real estiver exatamente na metade entre o estado fundamental e final, a contribuição do termo de interferência será nula.

Um caso particular de extrema importância é quando o nível intermediário pode ser desprezado. Isso pode ocorrer se a variação dos momentos de dipolo permanente for muito maior que os momentos de dipolo de transição, e com os fótons de excitação estando distante da ressonância com o nível intermediário. Assim a Eq. 78 torna-se:

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = 2 \frac{(2\pi)^5}{(nch)^2} |\Delta\mu_{fg}\mu_{fg}|^2 \rho_f(\omega_{fg} = 2\omega) \quad (79)$$

Ao adotarmos a largura de linha Lorentziana chegamos a:

$$\sigma_{fg}^{(2)}(\omega) = 2 \frac{(2\pi)^5}{(nch)^2} |\Delta\mu_{fg}\mu_{fg}|^2 \left[ \frac{\Gamma_{fg}^2(2\omega)/2}{(\omega_{fg} - 2\omega)^2 + (\Gamma_{fg}^2(2\omega)/2)^2} \right] \quad (80)$$

Que fornece a expressão completa para este caso particular da A2F.

Estas expressões permitem ajustar os espectros obtidos experimentalmente. Para o ajuste correto devemos trabalhar com as unidades de medidas corretas. A seção de choque é dada em [GM], a velocidade da luz em [cm/s] a constante de Planck em [ergs.s], os momentos de dipolo em [Debye], e as frequências de transição com as larguras de linha em [rad/s]

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentamos as moléculas e as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Inicialmente abordamos os compostos orgânicos, na sequência tratamos os aspectos experimentais e teóricos envolvendo a espectroscopia linear, seguido das espectroscopias não lineares utilizadas, mais especificamente a técnica de varredura z e a técnica do HRS

### 3.1 Moléculas Estudadas

Neste trabalho investigamos as propriedades ONL de moléculas da família das chalconas. Estas moléculas são bem conhecidas por serem facilmente encontradas na natureza<sup>54-55</sup> e serem de fácil síntese em laboratórios.<sup>56</sup> Estas moléculas apresentam muitas propriedades de interesse farmacêuticos,<sup>57</sup> como anti-inflamatória,<sup>58</sup> antifúngica,<sup>59</sup> citotóxica,<sup>60</sup> anticâncer<sup>61</sup> entre tantas outras.<sup>62</sup> Apesar das extensas aplicações biológicas, nos últimos anos a atenção sobre estas moléculas aumentaram devido a sua boa cristalizabilidade,<sup>63</sup> que permite a obtenção de cristais orgânicos, possibilidade de exibir absorções no UV/Vis e especialmente não linearidades ópticas de segunda ou terceira ordem. Estas moléculas apresentam pontes  $\pi$ -conjugadas, resultando em maior delocalização eletrônica na presença do campo elétrico da luz, gerando o engrandecimento de fenômenos ONL. Junto a esta característica molecular, temos também os substituintes que fazem parte da molécula e podem atuar como aceitadores ou doadores de elétrons, podendo proporcionar uma polarização ainda maior devido a transferência de cargas.

O interesse de estudo destas moléculas recai no fato da facilidade de sua síntese, sendo possível a obtenção de compostos com a mesma estrutura molecular, porém com substituição de radical ou mesmo modificação na posição das conjugações. Assim, é possível estudar como os radicais e/ou as conjugações podem impactar as propriedades ONL.

Neste trabalho, estudamos as propriedades ópticas de oito bi-chalconas. Estas moléculas apresentam estruturas moleculares similares, diferenciando entre si pelo substituinte, posição dos mesmos ou das conjugações. Por questões práticas dividimos as moléculas em dois grupos.

O primeiro grupo é composto por cinco moléculas que diferem entre si devido a mono substituição. Os mono substituintes são o Cloro (Cl), Bromo (Br), Metil (CH<sub>3</sub>), Nitro (NO<sub>2</sub>) e

o Metoxilo ( $\text{OCH}_3$ ). As estruturas moleculares e o nome pelo qual nos referiremos a elas podem ser vistas na figura 5.

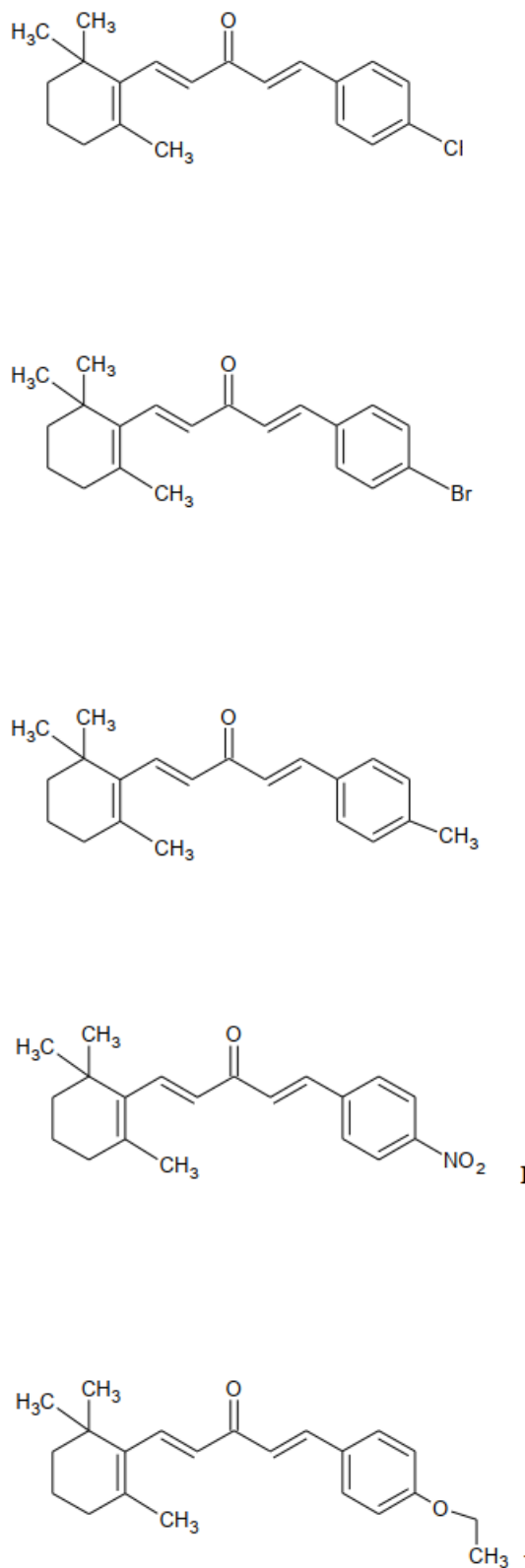


Figura 5- Estruturas moleculares do primeiro grupo de estudo.

Fonte: Fornecida pela equipe do Prof. Dr. Pablo Gonçalves da UFG.

O segundo grupo é composto por moléculas que contém o mesmo substituinte Nitro ( $\text{NO}_2$ ), porém diferem-se entre si devido a posição deste substituinte no anel aromático, onde encontra-se em ortho, meta e para (nomeamos assim para seguir o padrão de substituição Arene, definido pela *IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry*). Também pela posição da conjugação no ciclohexeno. As estruturas moleculares são mostradas na figura 6.

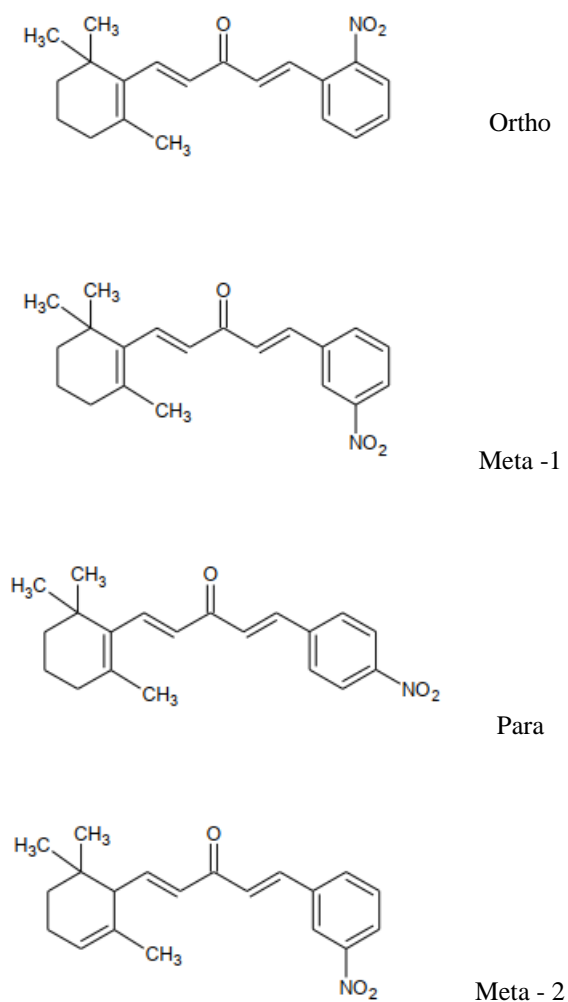


Figura 6 - Estruturas moleculares do segundo grupo de estudo.

Fonte: Fornecida pela equipe do Prof. Dr. Pablo Gonçalves da UFG.

Destacamos o agradecimento ao Prof. Dr. Pablo Gonçalves e sua equipe da Universidade Federal de Goiás, pela sintetização e fornecimento destas moléculas.

Para os estudos espectroscópicos lineares e não lineares realizados neste trabalho, as moléculas foram dissolvidas em DMSO. Este solvente foi escolhido pela sua estabilidade, sendo que as moléculas mesmo após meses dissolvidas no mesmo não demonstram qualquer tipo de degradação. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C), com as soluções acondicionadas em cubetas de quartzo de 2 mm para as medidas de absorção linear e não linear, e em cubetas de 1 cm para as medidas de HRS.

## 3.2 Técnicas Espectroscópicas

Aqui abordamos as técnicas utilizadas nesta tese para a caracterização óptica das amostras, abordando os aspectos teóricos e experimentais da espectroscopia de absorção linear, de dois fótons e a técnica de espalhamento Hyper Rayleigh.

### 3.2.1 Espectroscopia de Absorção Linear

Utilizamos a técnica de espectroscopia de absorção linear em nossos estudos para a caracterização dos espectros de absorção dos compostos orgânicos. Tais espectros são importantíssimos pois podem ser utilizados para o cálculo do momento de dipolo de transição entre os estados fundamental e o primeiro estado excitado. Também servem de referência para definir o intervalo espectral onde será estudada a A2F. Nesta técnica espectroscópica um feixe monocromático de radiação é incidido sobre uma amostra de faces paralelas. Parte da luz é absorvida pela amostra, resultando em uma intensidade de saída menor do que a incidente. Adquirindo estes dados em função do comprimento de onda da luz, permite-se a obtenção do espectro de absorção linear.

#### Fundamentos teóricos

Consideremos um feixe de luz monocromático de intensidade  $I(z, r, t)$  propagando na direção  $z$ . Este feixe ao atravessar o material sofrerá uma redução de sua intensidade, a uma taxa dada por:

$$\frac{dI(z, r, t)}{dz} = -\alpha(\lambda)I(z, r, t) \quad (81)$$

onde  $\alpha(\lambda)$  é o coeficiente de absorção linear do material para um determinado comprimento de onda. A integração da Eq. 81 considerando como limites para a intensidade  $I_e(z, r, t)$  e  $I_s(z, r, t)$ , (intensidade de entrada e de saída respectivamente), para uma distância de propagação  $z$  fornecerá a equação 82, conhecida como Lei de Lambert-Beer.<sup>64</sup>

$$I_s(z, r, t) = I_e(z, r, t)e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (82)$$

Usualmente, as grandezas medidas são a absorbância ( $A$ ) ou transmitância ( $T$ ), as quais se relacionam conforme a equação 83,

$$T(z, r, t) = e^{-A(\lambda)} \quad (83)$$

A grandeza absorbância permite a determinação de outros parâmetros importantes do material, a exemplo da absorvidade molar ( $\varepsilon(\lambda)$ ) pela relação  $A = \varepsilon(\lambda)CL/\ln(10)$ , onde  $C$  é a concentração molar e  $L$  a espessura da amostra. Também é possível determinar a seção de choque de absorção por um fóton ( $A_{1F}$ ) pela relação  $\alpha = \sigma_{A1F}(\lambda)N$ , onde  $N$  é a densidade de absorvedores.

### Espectrofotômetro de Absorção Óptica

Neste trabalho utilizamos um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. Composto por uma lâmpada de filamento de tungstênio e uma lâmpada de deutério, permitindo o estudo em uma região espectral que varia de 190 a 1100 nm. Este sistema está acoplado a um computador para a aquisição dos dados. As medidas de absorção óptica linear das amostras foram feitas em cubetas de quartzo com espessura de 2 mm e em ambiente com temperatura e umidade controladas para evitar qualquer tipo de flutuação.

### **3.2.2 Técnica de Varredura Z**

As medidas de espectroscopia não linear para a caracterização da A2F foram realizadas pela técnica de varredura Z absorptiva (*Open aperture Z-Scan*).<sup>65</sup> Desde seu desenvolvimento em 1989 por Sheike-Bahae<sup>66</sup> a varredura-Z tem sido amplamente utilizada

especialmente pela sua simplicidade no que tange a montagem experimental e obtenção dos dados. Nesta técnica é medido a potência total transmitida por um feixe gaussiano focalizado, o qual atravessa a objeto de estudo que se move em relação a seu eixo de propagação  $z$ . Usualmente, a transmitância medida em um determinado ponto  $z$ , é normalizada pela potência transmitida quando a amostras está distante do foco, local este onde não ocorre efeitos não lineares garantindo assim uma medida isenta de qualquer efeito linear que possa ocorrer.

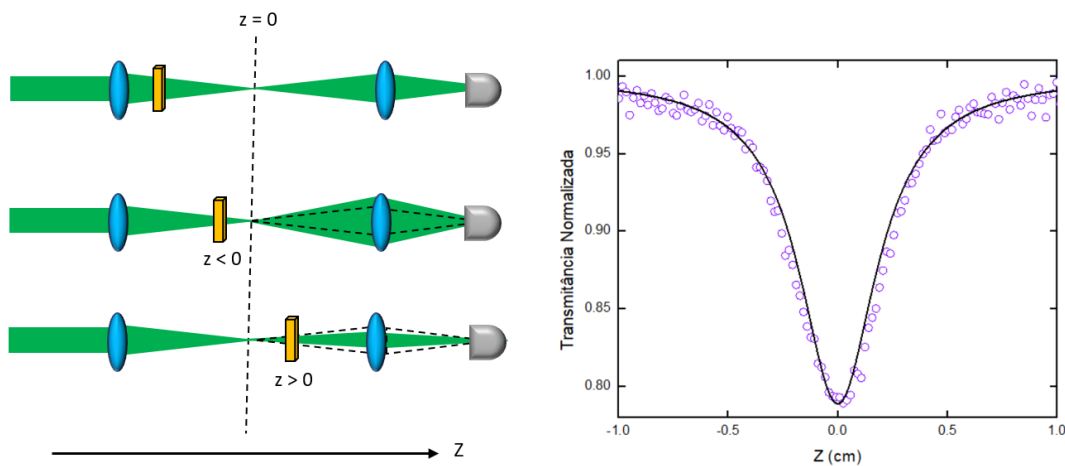


Figura 7 - Diagrama representativo da técnica de varredura-Z com fenda aberta. A translação da amostra em relação ao plano focal resulta em variações da transmitância, que são captadas pelo detector fotossensível. O gráfico mostra a transmitância normalizada em função da posição da amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### Fundamentos teóricos

Como mostramos anteriormente, a intensidade da luz se propaga por um meio material decai exponencialmente, e este decaimento depende do coeficiente de absorção  $\alpha$ . Porém se a intensidade da luz for suficientemente alta, o coeficiente de absorção começa a depender da intensidade luminosa. Nesta situação saímos dos processos lineares para os não lineares, e o coeficiente de absorção pode ser escrito como um polinômio em função da intensidade, conforme a equação<sup>67</sup>:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 I(z, r, t) + \alpha_3 I^2(z, r, t) + \dots + \alpha_n I^{n-1}(z, r, t) \quad (84)$$

Aqui,  $I(z, r, t)$  representa a intensidade do feixe de luz e  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  são os coeficientes de absorção linear, de dois e  $n$  fótons respectivamente. Em uma situação em que tais processos ocorram isoladamente para um determinado comprimento de onda, podemos



também escrever a taxa de variação da intensidade luminosa em função da profundidade de penetração  $z$  conforme:

$$\frac{dI(z, r, t)}{dz} = -\alpha_i I^i(z, r, t) \quad (85)$$

Nesta equação  $\alpha_i$  representa o coeficiente de absorção de ordem  $i$ , que está relacionado ao número  $i$  de fotos simultâneos absorvidos pelo material. Ao integrarmos esta equação considerando os limites de intensidade novamente como  $I_e(z, r, t)$  e  $I_s(z, r, t)$ , e a propagação numa distância  $L$  da amostra, chegaremos a:

$$I_s(z, r, t) = \frac{I_e(z, r, t)}{\sqrt[i-1]{1 + (i-1)\alpha_i L I_e^{i-1}(z, r, t)}} \quad (86)$$

Considerando que o feixe laser possua um perfil espacial gaussiano, descrito por  $I_0 e^{-\frac{2r^2}{w_z^2} \frac{w_0^2}{w_z^2}}$ ,  $w_z^2 = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$  onde  $z$  é a posição da amostra,  $r$  a coordenada radial do feixe,  $w_z$  e  $w_0$  representam o raio do feixe numa posição  $z$  qualquer e no foco respectivamente. Com  $I_0 = I(0,0, t)$  representando a intensidade no centro do feixe ( $r = 0$ ) na posição focal ( $z = 0$ ). Assim, a Eq. 86 toma a forma:

$$I_s(z, r, t) = \frac{I_0 e^{-\frac{2r^2}{w_z^2} \frac{w_0^2}{w_z^2}}}{\sqrt[i-1]{1 + (i-1)\alpha_i L \left( I_0 e^{-\frac{2r^2}{w_z^2} \frac{w_0^2}{w_z^2}} \right)^{i-1}}} \quad (87)$$

Podemos determinar a potência total do pulso,  $P(z, t)$ , ao integrarmos a intensidade  $I_s(z, r, t)$  sob a área  $r$

$$P(z, t) = \int_0^\infty \frac{I_0 e^{-\frac{2r^2}{w_z^2} \frac{w_0^2}{w_z^2}}}{\sqrt[i-1]{1 + (i-1)\alpha_i L \left( I_0 e^{-\frac{2r^2}{w_z^2} \frac{w_0^2}{w_z^2}} \right)^{i-1}}} 2\pi r dr \quad (88)$$

Considerando o processo da A2F,  $i = 2$ , a expressão para a potência assume a forma:

$$P_{A2F}(z, t) = \frac{\pi}{2} I_0 w_0^2 e^{-\alpha_1 L} \frac{\ln(q_0 + 1)}{q_0}, \text{ onde } q_0 = \frac{I_0 \alpha_2 L w_0^2}{I_0 \frac{w_0^2}{w_z^2}} \quad (89)$$

Como a A2F pode ocorrer próximo a região de absorção linear, o coeficiente de absorção linear é levado em consideração na expressão.

Normalmente no experimento de varredura-Z medimos a transmitância normalizada, a qual é dada pela energia transmitida dividida pela energia incidente, que podem ser obtidas pela integração temporal da potência transmitida e incidente respectivamente,

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} P_0(t) dt} \quad (90)$$

Assim a transmitância normalizada para a A2F é dada por:

$$TN_{A2F}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_0^{\infty} \ln(1 + q_0(z, 0) e^{-\tau^2}) d\tau \quad (91)$$

com  $q_0 = \alpha_2 I_0 L (1 + z^2/z_0^2)^{-1}$

Usualmente na literatura o coeficiente de A2F é denotado por  $\beta$ . Também para sistemas moleculares, usualmente descreve-se a absorção multifotônica via a seção de choque do material, que é dado por<sup>68</sup>:

$$\sigma_{AnF}(\omega) = \frac{\alpha_n (\hbar\omega)^{n-1}}{N} \quad (92)$$

Sendo  $N$  a concentração de absorvedores. Para a absorção de dois fótons a expressão 92 toma a forma:

$$\sigma_{A2F}(\lambda) = \frac{\beta \hbar\omega}{N} \quad (93)$$

### Montagem experimental

O sistema experimental utilizado para a realização da varredura-Z é composto por um sistema Laser (Clark – MRX 2000), munido com um cristal de Ti:Safira, gerando pulsos centrados em 775 nm com largura temporal de 150 fs e taxa de repetição de 1 KHz. Para obtermos uma larga faixa espectral, este laser é usado como fonte de bombeio para um amplificador óptico paramétrico (AOP) TOPAS Quantronix©. Este AOP permite a sintonização do laser em um intervalo de 460 nm a 2200 nm, com duração temporal do pulso de 120 fs e mesma taxa de repetição do bombeio. Ao sair do AOP, o feixe passar por um conjunto de espelhos dielétricos os quais separam os comprimentos de ondas gerados, para seleccionar o de interesse. O processo de geração de novas frequências e amplificação que ocorre no AOP, faz com que o modo transversal da radiação não seja totalmente gaussiano ( $TEM_{00}$ ). Para que esta condição seja assegurada, o feixe passa por um filtro espacial. O feixe então passa por um divisor que direciona 10% de sua intensidade para o fotodetector de referência, o qual é encarregado de compensar as flutuações que podem acontecer com o laser durante a medida, e desta forma aumentar a sensibilidade do experimento. A outra parte do feixe é direcionada para o experimento de varredura-Z. Uma lente convergente focaliza o feixe no centro da amostra, a qual se encontra em um sistema de translação controlado por um computador. A detecção do sinal é feita por um fotodetector e coletado pelo mesmo programa que controla a translação da amostra. A figura 8 apresenta uma representação da montagem experimental utilizada neste trabalho.

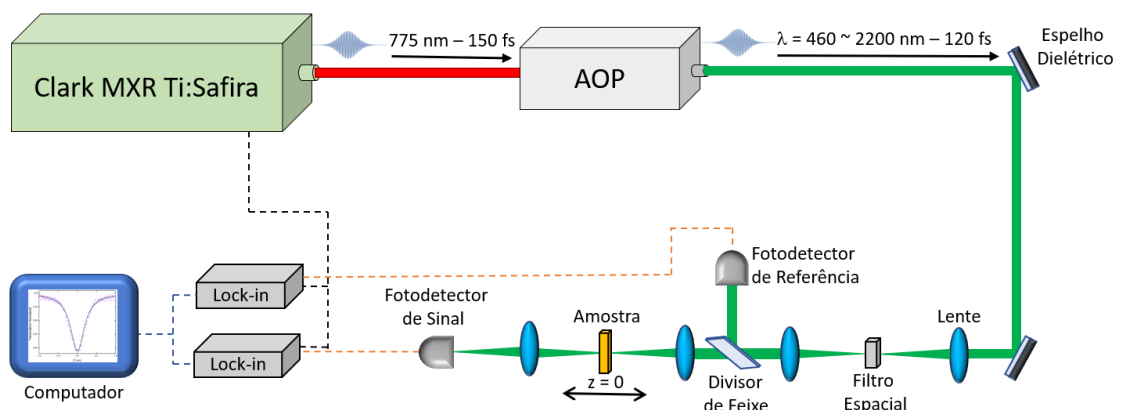


Figura 8 - Diagrama representativo da técnica de varredura-Z com fenda aberta. A translação da amostra em relação ao plano focal resulta em variações da transmitância, que são captadas pelo detector fotossensível. O gráfico mostra a transmitância normalizada em função da posição da amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados experimentais obtidos são ajustados pela Eq. 91 que nos fornece  $\beta(\lambda)$ , com a Eq. 93 obtemos  $\sigma_{A2F}(\lambda)$  para a A2F. Os valores das seções de choque são plotados em função do comprimento de onda, fornecendo assim os espectros de absorção não linear, que são ajustados com o modelo da soma sobre estados.

### 3.2.3 Técnica do Espalhamento Hyper Rayleigh

O espalhamento Hyper Rayleigh é o caso não linear do espalhamento Rayleigh. Neste fenômeno há o espalhamento incoerente do segundo harmônico em um material isotrópico<sup>69</sup>. Sendo assim, um sistema ao ser excitado por uma luz suficientemente intensa e de frequência  $\omega$  espalhará uma parte da luz em frequência  $2\omega$ . Anteriormente abordamos o fato de que fenômenos não lineares de segunda ordem ( $\chi^{(2)}$ ) normalmente não ocorrem em sistemas com simetria de inversão. Porém devido a possibilidade de pequenas flutuações locais que proporcionam uma quebra de simetria, existe a possibilidade de ocorrência do espalhamento.

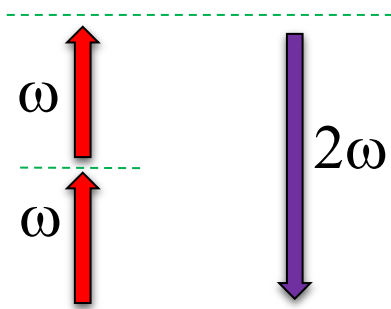


Figura 9 - Diagrama energético representativo do espalhamento Hyper Rayleigh. Dois fótons de luz de frequência  $\omega$  são aniquilados no processo de excitação e convertidos em um fóton de frequência  $2\omega$ . A linha sólida e pontilhada representam respectivamente estados real e virtuais.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos ao utilizar esta técnica caracterizar as não linearidades de moléculas orgânicas, determinando assim a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta(\omega)$ . Para isso o material de interesse é excitado por um feixe laser de frequência  $\omega$  e intensidade  $I(\omega)$ . A luz espalhada na frequência  $2\omega$  e intensidade  $I(2\omega)$  é capturado ortogonalmente em relação ao feixe incidente. Desta forma a medida fica livre de influências da luz incidente.

Fundamentos teóricos

O princípio básico nesta técnica é a relação entre a intensidade da luz de excitação  $I(\omega)$  e a luz espalhada na frequência dobrada  $I(2\omega)$ . Tal relação é quadrática e pode ser definida conforme<sup>70</sup>:

$$I(2\omega) = G \left( \sum_{i=1}^n N_i \beta_i^2(\omega) \right) I^2(\omega) \quad (94)$$

Esta expressão traz a somatória a qual generaliza a contribuição de todos os componentes da amostra em estudo.  $N$  representa a densidade de centros espalhadores, (concentração da molécula de interesse),  $\beta(\omega)$  representa a sua respectiva hiperpolarizabilidade para excitação na frequência  $\omega$  e o fator  $G$  está relacionado a parâmetros experimentais.

Para o caso em que temos uma amostra composta apenas pelo solvente e um soluto a expressão torna-se:

$$I(2\omega) = G \left( N_{\text{Solvente}} \beta_{\text{Solvente}}^2(\omega) + N_{\text{Soluto}} \beta_{\text{Soluto}}^2(\omega) \right) I^2(\omega) \quad (95)$$

Pela Eq. 95, observamos a impossibilidade de se definir a primeira hiperpolarizabilidade devido a presença do fator experimental  $G$ . Como forma de contornar este problema são realizadas medidas experimentais em uma amostra padrão a qual apresenta uma hiperpolarizabilidade conhecida da literatura, que em nosso caso foi a paranitroanilina (PNA). A escolha do PNA se deve ao fato de sua primeira hiperpolarizabilidade ser bem definida na literatura para diferentes solventes e técnicas, além de ser uma molécula muito estável.<sup>71</sup>

Em ambos os casos, seja para a molécula de interesse ou para a amostra padrão, são realizadas medidas em diferentes concentrações, fornecendo assim um conjunto de dados, garantindo uma maior acurácia no valor da hiperpolarizabilidade. É importante destacar que as medidas são realizadas de forma a manter as condições experimentais, evitando ao máximo flutuações no valor da constante  $G$ .

Observamos que a Eq. 95 é uma função quadrática e os termos  $GN_{Solvente}\beta_{Solvente}^2(\omega)$  e  $GN_{Soluto}\beta_{Soluto}^2(\omega)$  são os coeficientes quadráticos (CQ). Ao realizarmos medidas em diferentes concentrações podemos então obter uma coleção de coeficientes quadráticos, tanto para a amostra de interesse como para a amostra de referência. Assim temos:

$$CQ_{i_{Chalcona}} = G(N_{Solvente}\beta_{Solvente}^2(\omega) + N_{i_{Chalcona}}\beta_{Chalcona}^2(\omega)) \quad (96)$$

$$CQ_{j_{PNA}} = G(N_{Solvente}\beta_{Solvente}^2(\omega) + N_{j_{PNA}}\beta_{PNA}^2(\omega)) \quad (97)$$

Os índices  $i$  e  $j$  representam uma dada concentração de soluto. Observamos que a expressão dos CQ são uma função do primeiro grau em função da concentração  $N$ . Ao construirmos uma reta com todos os pontos dados podemos obter os coeficientes angulares ( $a$ ) dados por:

$$a_{Chalcona} = G\beta_{Chalcona}^2(\omega) \quad (98)$$

$$a_{PNA} = G\beta_{PNA}^2(\omega) \quad (99)$$

Como a primeira hiperpolarizabilidade do PNA é conhecida, ao unirmos as duas equações podemos então determinar o valor da primeira hiperpolarizabilidade para a chalcona, que é dada por:

$$\beta_{Chalcona} = \sqrt{\beta_{PNA}^2(\omega) \frac{a_{Chalcona}}{a_{PNA}}} \quad (100)$$

A figura 10 (a) e (b) são gráficos típicos obtidos para a relação quadrática da Eq. 95 e as relações lineares das Eqs. 96 e 97.

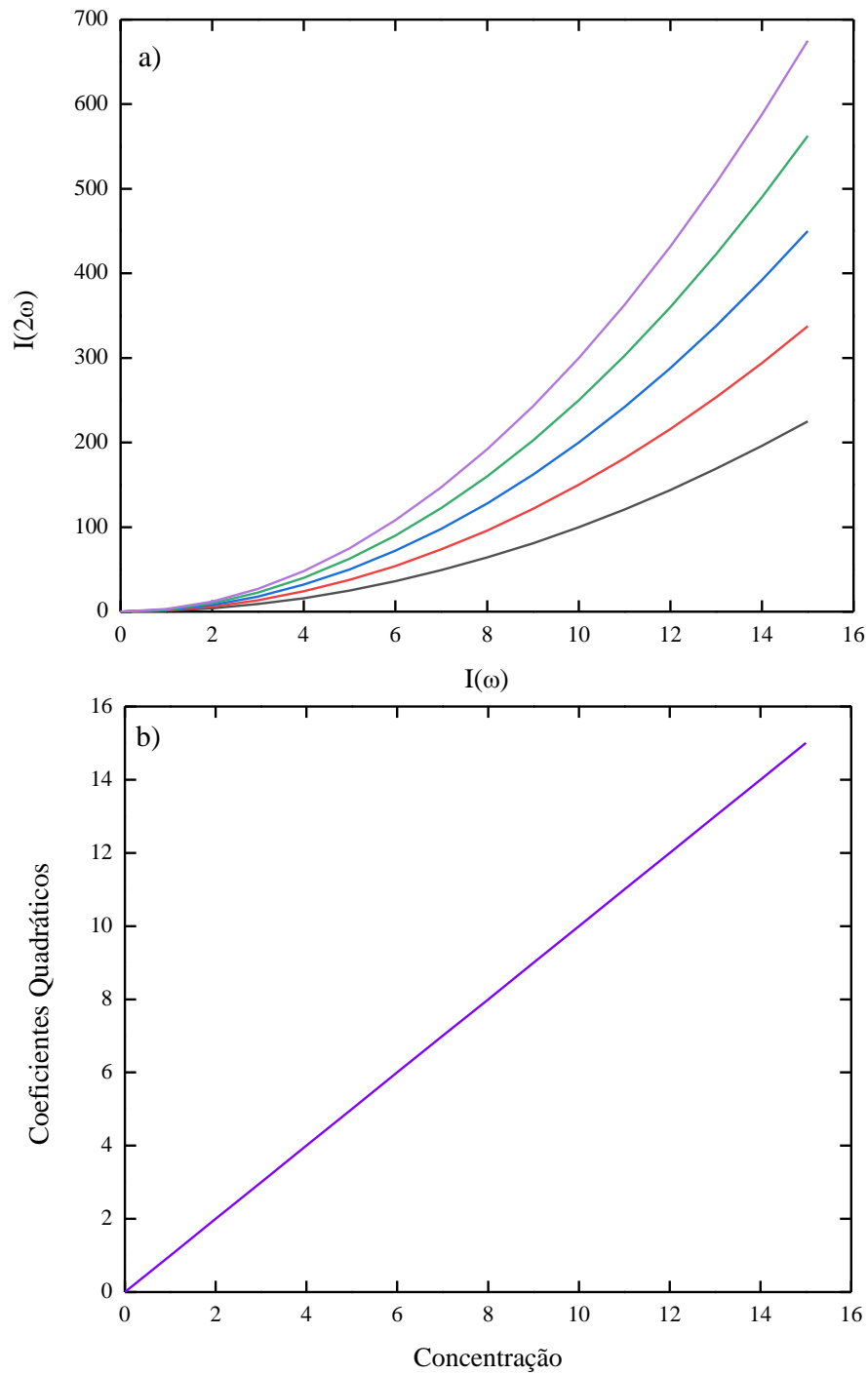


Figura 10 - Gráficos representando: (a) Relação entre as Intensidades do Segundo Harmônico e a Intensidade do Harmônico Fundamental. (b) Relação entre os coeficientes quadráticos e a concentração molecular.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### Montagem experimental

O sistema experimental utilizado para a realização das medidas de HRS é composto por um laser de Nd:YAG Q-switched/mode-locked (Coherent, modelo Antares) operando no comprimento de onda de 1064 nm. Neste sistema os pulsos mode-locked são da ordem de 100 ps e os pulsos de Q-switch tem duração FWHM de aproximadamente 150 ns. O feixe de saída corresponde ao mode-lock modulado pela envoltória do Q-switched, formando assim um trem de pulso. Cada envoltória contém cerca de 30 pulsos de 100 ps com intensidades distintas, e espaçamento temporal de 13 ns. A taxa de repetição do Q-switch foi de 100 HZ. O perfil espacial do pulso na saída do laser é gaussiano. A montagem experimental conta com um bloqueador do feixe (shutter) que permite bloquear o feixe para a determinação do sinal de fundo.

Para limitar a intensidade máxima do laser são utilizados dois polarizadores cruzados. O sinal de referência  $I(w)$  é capturado com um detector rápido de silício (PIN) com resolução temporal de 1 ns. O feixe laser é guiado até a um conjunto de lentes as quais proporcionam a focalização no ponto central de uma cubeta de sílica contendo a amostra. A luz que é espalhada em 532 nm é coletada ortogonalmente em relação ao feixe de excitação, evitando assim possíveis interferências do laser com o sinal medido. Também para aumentar a intensidade do sinal é utilizado um espelho esférico na direção oposta da fotomultiplicadora (PMT), Hamamatsu H5783p, com resolução temporal de 1 ns. Entre a amostra e a PMT há um telescópio, com o objetivo de colimar o feixe e focalizar na PMT. Um filtro passa-banda estreito de 532 nm é colocado na entrada da PMT impedindo assim a passagem de outros comprimentos de onda. O sinal coletado da PMT e da referência são ligados a um osciloscópio de 1GHz (Tektronix, modelo TDS 644c). O computador então executa um software de aquisição de dados que controla tanto o osciloscópio como o obturador. O software coleta os dados durante um certo período, realizando assim uma média. Em seguida o programa adquire tanto a posição quanto o valor de intensidade dos picos tanto da referência quando do sinal HRS, relacionando o pico de um com o de outro. Para cada concentração da amostra, um conjunto de 10 medidas independentes é realizado. A figura 11 mostra o aparato experimental utilizado.



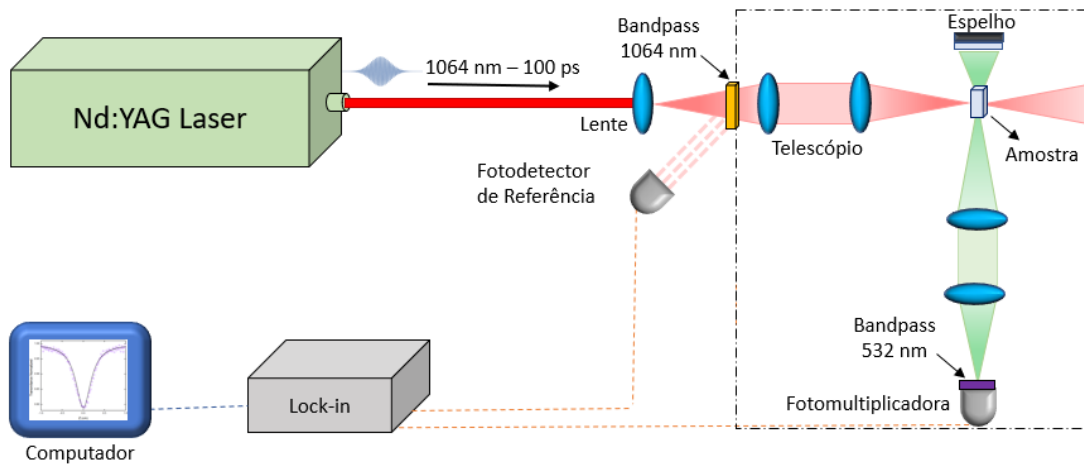


Figura 11 - Montagem experimental utilizado na medida do HRS com trem de pulsos.

Fonte: Elaborada pelo autor.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos com as técnicas descritas anteriormente e suas correspondentes discussões. Iniciaremos analisando a absorção linear dos compostos estudados, seguindo para a A2F e finalizado com o HRS. Por uma questão de melhor organização, em cada tópico trataremos os grupos moleculares de forma separada, assim é possível analisar melhor quais são as influências dos substituintes (Grupo Molecular 1) ou a influência da posição do substituinte e/ou da dupla ligação (Grupo Molecular 2).

### 4.1 Absorção Linear

As medidas de absorção linear foram realizadas em todas as amostras dissolvidas em diferentes concentrações em DMSO. Desta forma foi possível analisar de forma criteriosa os espectros de absorção e determinar as respectivas absorvidades molares.

#### Grupo Molecular 1

Os espectros de absorção óptica linear das moléculas dissolvidas em DMSO estão apresentados na Fig. 12. As moléculas com os substituintes Cl, Br, CH<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub> apresentaram uma absorção máxima centrada em torno de 328 nm. Já a molécula com o substituinte OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> apresenta um pico centrado em torno de 352 nm. As absorvidades máximas de cada molécula estão sumarizadas na Tabela 1.

Ao inspecionarmos os máximos das bandas de absorção observamos que a presença dos substituintes Cl, Br, CH<sub>3</sub> ou NO<sub>2</sub> não influenciam na posição do pico. Entretanto o substituinte OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> causa um pronunciado *red shift* de 23 nm, indicando que ocorre uma interação mais efetiva entre o grupo doador de elétrons OCH<sub>3</sub> e o grupo aceitador C=O que se encontra no centro da molécula ambos conectados por conjugação, ocasionando uma diminuição na energia de transição observado na absorção linear. Por outro lado, os outros substituintes possuem uma energia de excitação similar, indicando que a conjugação diminuí entre o grupo fenil e o carbonila sendo o responsável por afastar o estado fundamental e excitado, provavelmente devido a baixa polarização entre estes grupos.

A amostra com o substituinte CH<sub>3</sub>, possui uma absorvidade molar aproximadamente 50% menor em relação as outras. Como as moléculas são idênticas estruturalmente, a

absortividade molar pode ser dividida em dois termos,<sup>72</sup> um referente ao substituinte e outro para o resto da molécula, os quais fornecem a absortividade molar total da molécula. Desta forma, observamos que o radical metil na configuração *para* contribui com uma absortividade menor, indicando que este radical de alguma forma reduz a intensidade de absorção da molécula. Também na molécula com o NO<sub>2</sub> observamos uma pequena banda em torno de 450 nm, indicando que o radical nitro contribui com um estado a mais que pode ser acessado por um fóton.

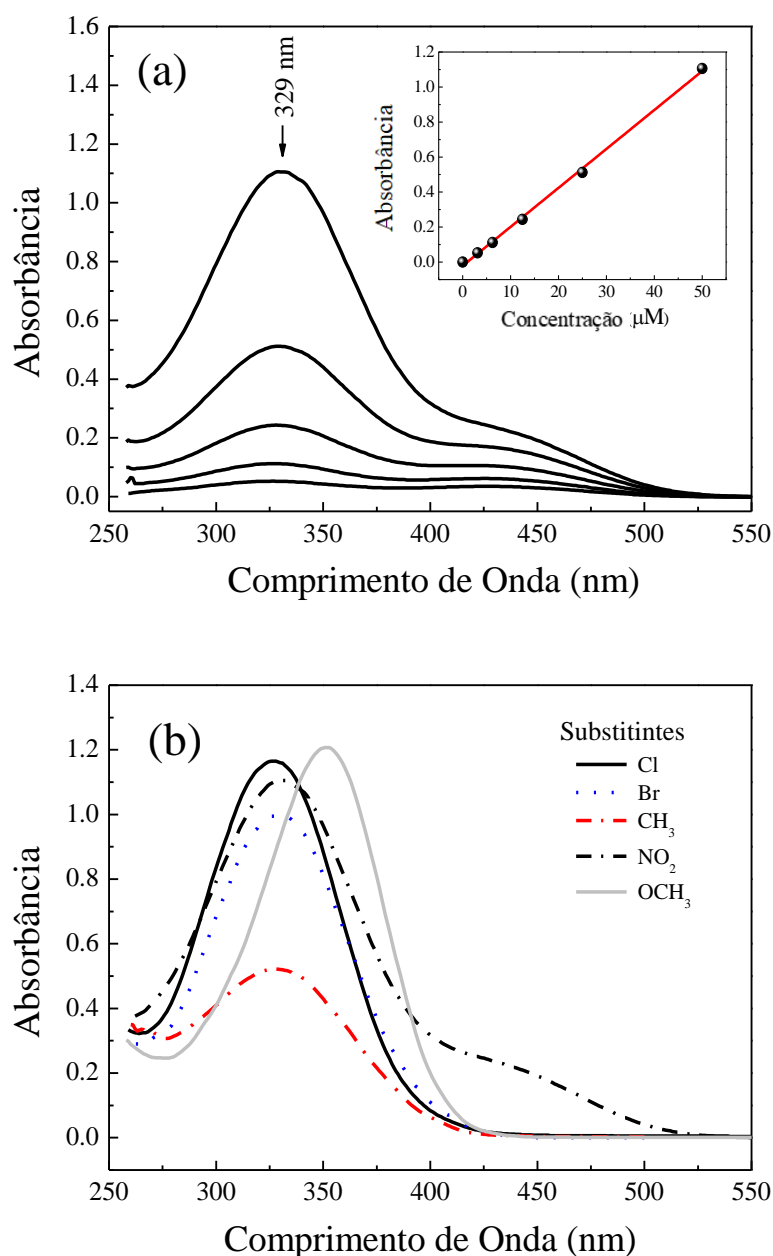


Figura 12 - (a) Espectro de Absorção UV/Vis da molécula com o substituinte NO<sub>2</sub> dissolvida em DMSO em função de sua concentração. O inset mostra a  $A(\lambda) \times C$  para 329 nm. (b) Absorção linear de todas as moléculas do grupo 1 dissolvidas em DMSO.

**Tabela 1** - Absortividade molar ( $\epsilon(\lambda)$ ) obtido para as moléculas do grupo 1 dissolvidas em DMSO e os valores correspondentes do comprimento de onda para a banda de absorção mais intensa ( $\lambda_{\text{MAX}}$ ).

Amostra	$\lambda_{\text{MAX}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>Cl</b>	$328 \pm 1$	$2,32 \pm 0,02$
<b>Br</b>	$329 \pm 1$	$2,05 \pm 0,02$
<b>CH<sub>3</sub></b>	$328 \pm 1$	$1,04 \pm 0,03$
<b>NO<sub>2</sub></b>	$329 \pm 1$	$2,11 \pm 0,05$
<b>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	$352 \pm 1$	$2,40 \pm 0,08$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 2 reporta os comprimentos de onda para a transição de menor energia para as amostras em fase gasosa e em DMSO utilizando DFT com o funcional CAM-B3LYP/cc-pVTZ. Observamos que em relação a fase gasosa a banda de absorção sofre um solvatocromismo em DMSO em um intervalo de 21 - 48 nm. Notamos também que os resultados teóricos estão em bom acordo com os experimentais o que é observado também na Fig. 13, onde são apresentados os gráficos com os espectros experimentais e teóricos para estas moléculas.

**Tabela 2** - Comprimentos de Onda (em nm) experimentais e teóricos para a primeira transição eletrônica dos derivados de chalcona do Grupo 1.

	CAM-B3LYP/cc-pVTZ		Experimental
	Gas-phase	DMSO	
<b>Cl</b>	312	334	328
<b>Br</b>	313	334	329
<b>CH<sub>3</sub></b>	310	335	328
<b>NO<sub>2</sub></b>	320	344	329
<b>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	298	346	352

Fonte: Elaborada pelo autor.

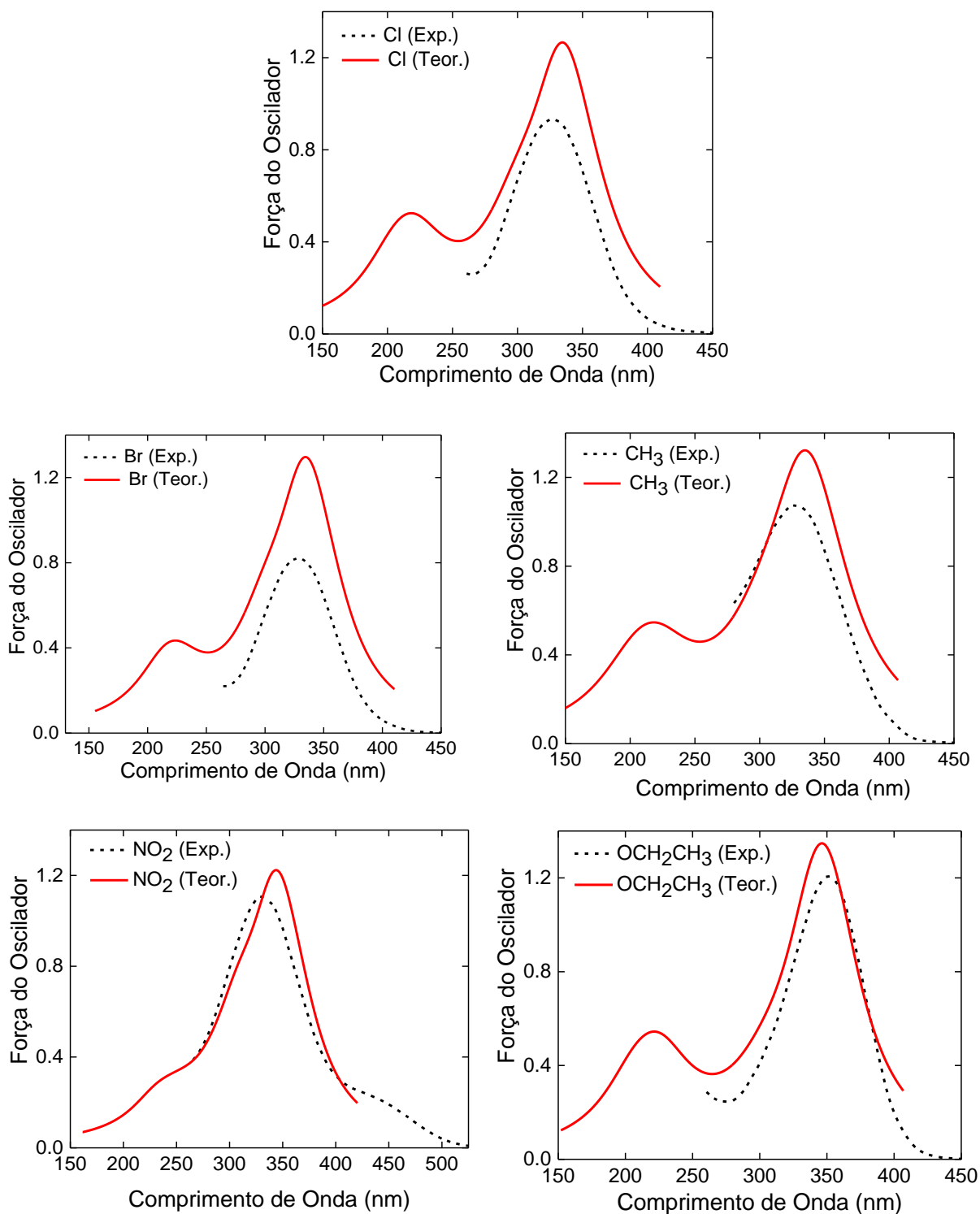


Figura 13 - Comparação entre os espectros teóricos (linha vermelha) e os experimentais (linha pontilhada) para as chalconas dissolvidas em DMSO.

Fonte: Elaborada pelo autor em conjunto com a equipe do Prof. Dr. Pablo Gonçalves da UFG.

## Grupo Molecular 2

A Fig. 14 mostra os espectros de absorção das moléculas do grupo 2 dissolvidas em DMSO. Na parte (a) estão os espectros das moléculas em que se muda a posição do substituinte NO<sub>2</sub>, já a parte (b) mostra os espectros para as moléculas com o substituinte na mesma posição, mas a mudança na posição da saturação no ciclohexeno. Observamos que para as moléculas que mantiveram a posição da dupla manteve-se dois picos de absorção, enquanto a molécula em que a posição da dupla ligação é alterada há apenas um pico. Esta mudança da dupla fez com que o estado de menor energia acessado por um fóton fosse eliminado ou tornou a transição proibida o que pode estar relacionado a mudança da simetria molecular.<sup>73</sup>

Observamos também uma dependência entre a posição do substituinte e a posição e intensidade dos picos de absorção. A intensidade dos picos de absorção cresce na sequência *ortho*, *meta* e *para*, indicando que o aumento da conjugação proporciona um aumento da probabilidade de transição eletrônica da absorção linear. Este fenômeno também pode estar relacionado com a simetria molecular, visto que pode levar a mudanças nas funções de onda que descrevem os estados.<sup>74</sup> Também com o aumento da conjugação observamos o *redshift* de todos os picos, indicando o decaimento da energia entre os estados eletrônicos que dependem inversamente do comprimento efetivo da conjugação.<sup>75</sup>

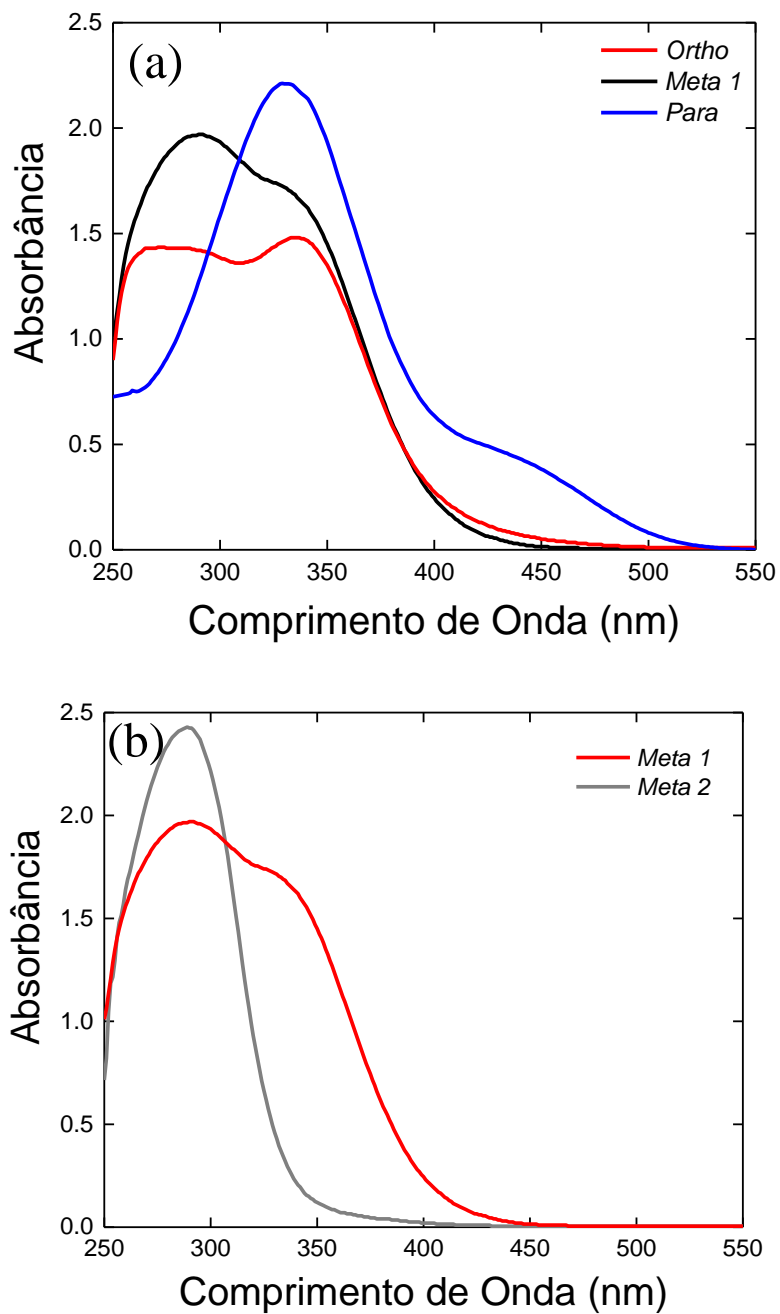


Figura 14 - Absorção linear das moléculas com mudança da posição do substituinte (a). Absorção linear das moléculas com mudança na posição da dupla ligação (b). Todas dissolvidas em DMSO.

Fonte: Elaborada pelo autor.



A Tabela 3 sumariza os valores experimentais dos comprimentos de onda para os picos de absorção destas moléculas juntamente com os coeficientes de absortividade molar obtidos para o grupo molecular 2.

**Tabela 3** - Absortividade molar ( $\epsilon(\lambda)$ ) obtido para as moléculas do grupo 2 dissolvidas em DMSO e os valores correspondentes do comprimento de onda para a banda de absorção mais intensa ( $\lambda_{\text{MAX}}$ ).

Amostra	$\lambda_{\text{MAX}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<i>Ortho</i>	$335 \pm 1$	$1,43 \pm 0,03$
<i>Meta 1</i>	$288 \pm 1$	$1,95 \pm 0,05$
<i>Para</i>	$329 \pm 1$	$2,11 \pm 0,05$
<i>Meta 2</i>	$289 \pm 1$	$2,49 \pm 0,06$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 4 apresenta os comprimentos de onda para a transição de menor energia para as amostras em fase gasosa e em DMSO utilizando o funcional CAM-B3LYP/cc-pVTZ. Observamos que em relação a fase gasosa a banda de absorção sofre um solvatocromismo (redshift) em DMSO em um intervalo de 15-25 nm. Notamos também que os resultados teóricos estão em bom acordo com os experimentais. Podemos observar o mesmo para os espectros teóricos e experimentais sobrepostos apresentados na Fig. 15.

**Tabela 4** - Comprimentos de onda (em nm) experimentais e teóricos para a primeira transição eletrônica dos derivados de chalcona do Grupo 2.

	CAM-B3LYP/cc-pVTZ		Experimental
	Gas phase	DMSO	
<i>Ortho</i>	306	331	335
<i>Meta 1</i>	309	332	288
<i>Para</i>	320	344	329
<i>Meta 2</i>	278	293	289

Fonte: Elaborada pelo autor.

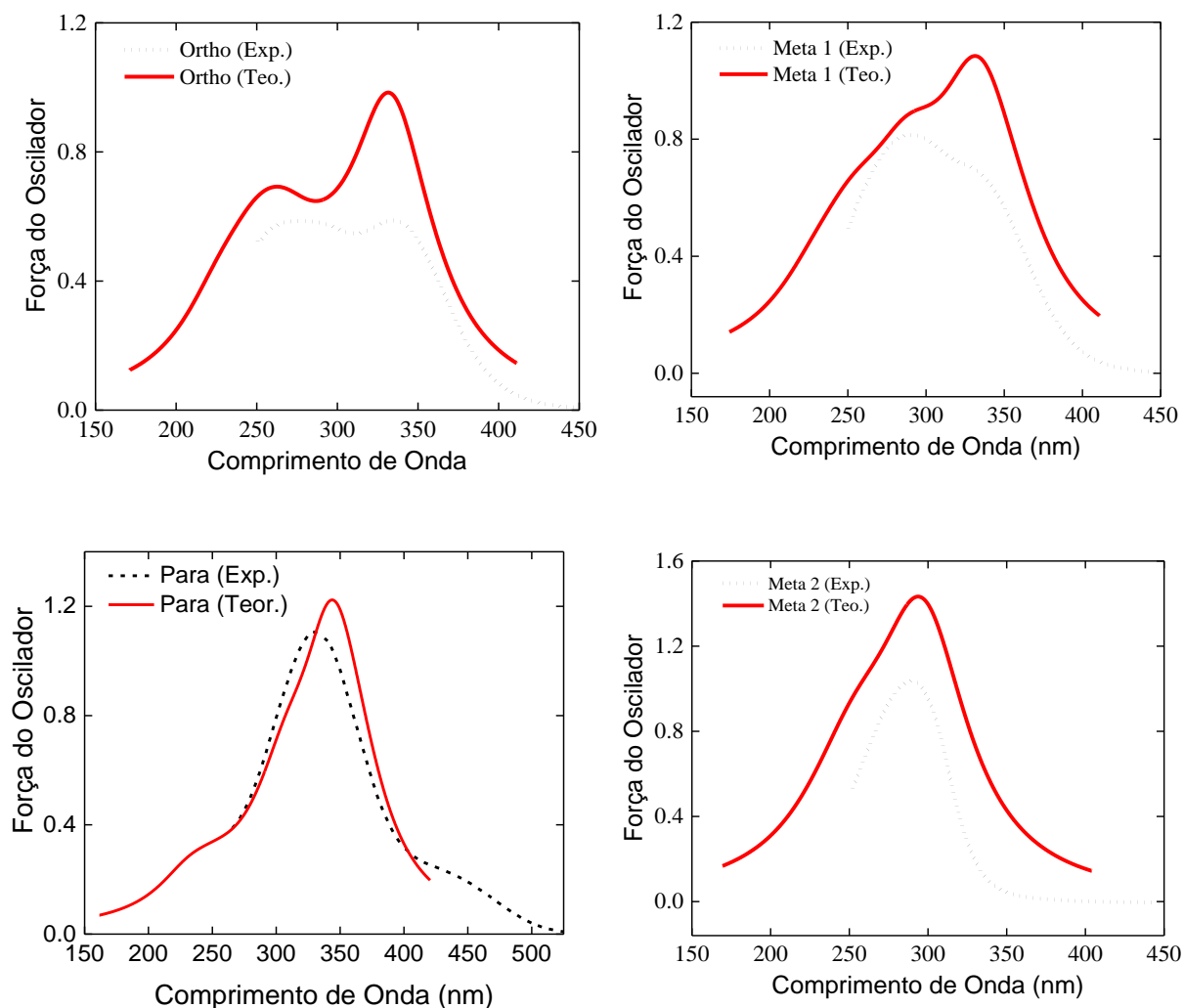


Figura 15 - Comparação entre os espectros teóricos (linha vermelha) e os experimentais (linha pontilhada) para as chalconas dissolvidas em DMSO.

Fonte: Elaborada pelo autor em conjunto com a equipe do Prof. Dr. Pablo Gonçalves da UFG.

## 4.2 Absorção de Dois Fótons (A2F)

As medidas ópticas não lineares foram realizadas via varredura  $z$  na região espectral na qual as amostras são transparentes para absorção de um fóton, para garantir efeitos puramente não lineares. Uma curva típica de transmitância por varredura- $z$  é mostrada na Fig. 16, para a amostra com substituinte  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , usando como excitação comprimentos de onda de 570, 600 e 630 nm.

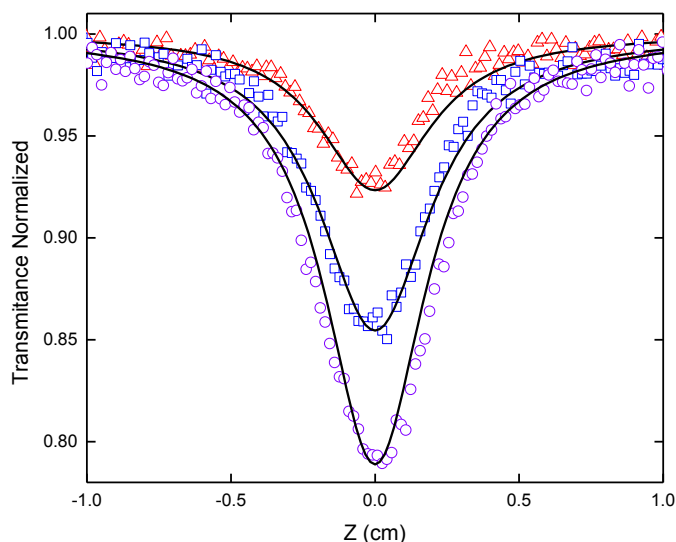


Figura 16 - Assinatura z-scan para a amostra R10, nos comprimentos de onda de 570, 600 e 630 nm representados por triângulos, quadrados e círculos respectivamente. As linhas sólidas são os ajustes obtidos com a Eq. 91.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As linhas sólidas da Fig. 16 representam o ajuste teórico obtido com a Eq. 91. Estes ajustes permitem determinar o  $\beta$ , do qual é possível obter a seção de choque  $\sigma$  (vide Eq. 93) para A2F para cada comprimento de onda de excitação. Graficando  $\sigma$  vs  $\lambda$  obtém-se os espectros das A2F.

### **Grupo Molecular 1**

Os espectros da A2F são mostrados na Fig, 15 a-e para os compostos com substituintes Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> respectivamente. Os círculos representam os dados experimentais (eixo direito) enquanto para comparação as linhas pontilhadas representam os espectros da absorção de um fóton (eixo esquerdo). Todos os espectros exibiram um aumento monotônico da seção de choque da A2F à medida que o comprimento de onda se aproxima da região da absorção de um fóton, devido ao engrandecimento ressonante da não linearidade. Também, todos os espectros apresentaram um único pico para A2F.

Os espectros das A2F foram ajustados pelo SOS<sup>76</sup>. Este modelo relaciona cada pico no espectro com um estado permitido que pode ser acessado via A2F. A soma de todos os estados fornece o espectro.

Para nossas amostras, considerando os resultados experimentais, usamos um modelo de 3 estados, sendo um fundamental e dois excitados, fornecendo assim o melhor ajuste. Este ajuste é feito pela Eq. 101.

$$\sigma_{02}^{(2)}(\omega) = \frac{4(2\pi)^5}{5(hc)^2} L^4 \omega^2 \left\{ \frac{|\vec{\mu}_{01}|^2 |\vec{\Delta\mu}_{01}|^2}{\omega^2} g_{01}(2\omega) + \frac{|\vec{\mu}_{01}|^2 |\vec{\mu}_{12}|^2}{(\omega_{02} - \omega)^2 + \Gamma_{02}^2(\omega)} g_{02}(2\omega) \right\} \quad (101)$$

onde  $h$  representa a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $\omega$  é a frequência de excitação do laser.  $\omega_{if}$ ,  $\Gamma_{if}$  e  $\vec{\mu}_{if}$  são a transição de frequência, a constante de amortecimento descrevendo a largura máxima a meia altura (FWHM *full width at half maximum*) da linha que representa estado final considera e o momento de dipolo de transição dos estados  $i \rightarrow f$  respectivamente.  $\vec{\Delta\mu}_{01}$  é a diferença entre os vetores de dipolo permanente dos estados excitado ( $\vec{\mu}_{11}$ ) e fundamental ( $\vec{\mu}_{00}$ ),  $L = 3n^2/(2n^2 + 1)$  é o fator de campo local de Onsager para um índice de refração ( $n$ ) de 1.4768 para o DMSO a 25 °C e  $g_{02}(2\omega)$  é a forma de linha para o estado final  $f$  acessado via A2F, sendo assumido como uma Lorenciana.

O momento de dipolo de transição do primeiro estado excitado ( $\vec{\mu}_{01}$ ) pode ser obtido com os parâmetros do espectro de absorção de um fóton, pela Eq. 102.<sup>77</sup>

$$|\vec{\mu}_{01}|^2 = \frac{3 \times 10^3 \ln(10) hc n \varepsilon^{max}}{(2\pi)^3 N_A L^2 \omega_{01} \theta_{01}} \quad (102)$$

$\varepsilon^{max}$  é a máxima absorvidade molar,  $N_A$  é o número de Avogrado e  $\theta_{01} = (4 \ln(2)/\pi \Gamma_{01}^2)^2$  representando o máximo valor da largura de linha normalizada, na qual  $\Gamma_{01}^2$  é a constante de amortecimento descrevendo a FWHM da largura de linha do estado final. Conhecendo  $\vec{\mu}_{01}$  dos resultados experimentais, os outros parâmetros da Eq. 101 podem ser ajustados para otimizar o ajuste teórico. A Fig. 17, traz os espectros da absorção de um fóton (linhas pontilhadas), A2F (círculos) e o ajuste teórico (linha sólida). A Tabela 5 sumariza os parâmetros usados/determinados no modelo SOS.

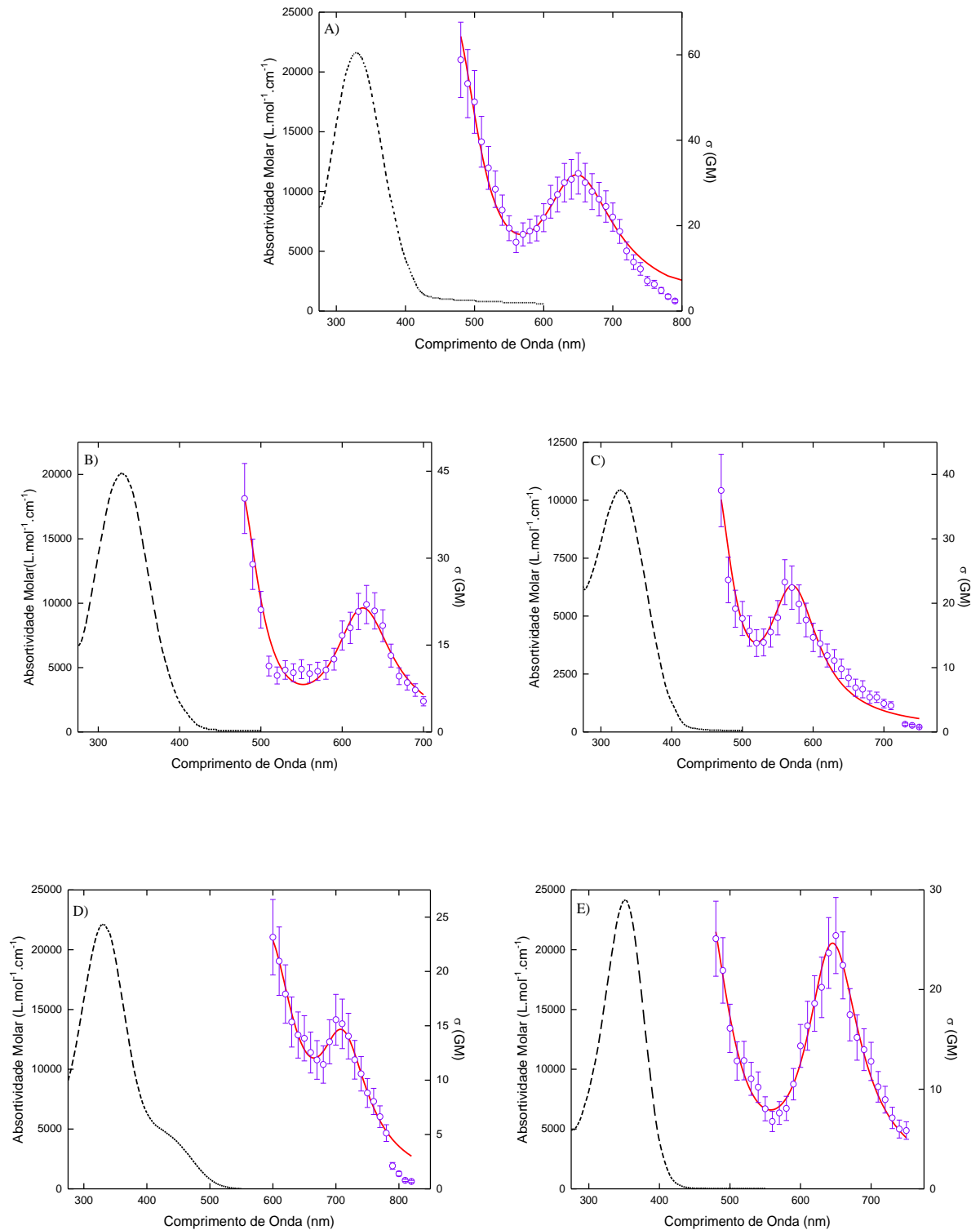


Figura 17 - Espectros da A2F das moléculas com substituintes Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e OCH<sub>3</sub> (a, b, c, d, e, respectivamente). Os círculos representam os resultados experimentais (eixo direito), enquanto para comparação a linha tracejada representa os espectros de absorção de um fóton (eixo esquerdo). A linha sólida representa o ajuste teórico usando o modelo SOS.

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 5** - Valores experimentais da seção de choque de pico para A2F, comprimentos de onda e parâmetros espectroscópicos obtidos/utilizados no modelo SOS para o grupo molecular 1.

Parameters	Cl	Br	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
$\sigma_{\text{peak}}$ (gm)	32.2	23.5	21.9	15.5	25.4
$\lambda_{\text{peak}}$ (nm)	650	630	570	710	650
$\lambda_{01}$ (nm)	656	626	572	712	646
$\lambda_{02}$ (nm)	478	476	464	600	470
$\Gamma_{01}$ (10 <sup>14</sup> hz)	1.81	1.32	1.57	1.10	1.42
$\Gamma_{02}$ (10 <sup>14</sup> hz)	2.60	1.70	1.76	1.89	2.82
$\mu_{01}$ (d)	3.24	2.95	2.62	3.28	2.64
$\Delta\mu_{01}$ (d)	18.7	17.1	21.2	10.7	20.4
$\mu_{12}$ (d)	18.1	15.1	20.0	13.4	16.4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Todas as moléculas exibiram A2F com dois estados excitados para todos os radicais, ao contrário do que aconteceu para a A1F. A molécula que apresentou a maior seção de choque para A2F foi a que continha o substituinte Cl, com 32 GM, enquanto o composto com a menor seção de choque para A2F foi com o substituinte NO<sub>2</sub>, o único aceitador de elétrons deste grupo<sup>78</sup>, com 15 GM. Comparando o  $\lambda_{\text{pico}}$  para um e dois fótons observamos que tanto a molécula com Cl quanto com Br mostram um pequeno desvio entre os picos, 3 e 15 nm respectivamente, indicando que o mesmo estado é pode ser acessado por um ou dois fótons. CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e OCH<sub>3</sub> apresentaram maiores desvios, 42, 47 e 29 nm respectivamente, significando que o estado acessado por um fóton não é acessado por dois. Também na molécula NO<sub>2</sub> o pico em 450 nm acessado por um fóton é proibido para dois fótons.

Este comportamento pode ser explicado devido a simetria molecular, como as moléculas estudadas são assimétricas, as paridades das funções de onda não são bem definidas, resultando em relaxamentos das regras de seleção como observado experimentalmente.

Os resultados também mostram a dependência da magnitude da seção de choque da A2F com os radicais, os quais apresentam um papel fundamental na A2F conforme mostrado por M. G. Abegão et al<sup>79</sup>, que observaram um aumento de aproximadamente 50% na seção de choque da A2F para a mesma estrutura molecular apenas modificando um hidrogênio por um radical metoxi, isso devido as características de doação-aceitação de elétron do substituinte. Para as moléculas aqui estudadas, observamos que quanto maior a capacidade de doação de

elétrons dos doadores maior é a seção de choque para A2F, indicando um aumento da polarização das cargas.

Nestas moléculas, a menor banda de energia se origina principalmente da excitação do último orbital ocupado (*highest occupied molecular orbital* - *HOMO*) para o orbital desocupado mais baixo (*lowest unoccupied molecular orbital* - *LUMO*), que corresponde a uma transição  $\pi$ - $\pi^*$ . Os orbitais moleculares são apresentados na Fig. 18. Para as moléculas com substituinte Cl, Br, CH<sub>3</sub> e OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> os orbitais HOMO estão localizados no ciclohexeno enquanto o LUMO está localizado no nitrozenceno, indicando uma eficiente troca de cargas intermolecular. É importante notar que o grupo NO<sub>2</sub> decresce a capacidade aceitadora do C=O.<sup>80</sup>

Baseado na distribuição dos orbitais dos compostos, podemos dividir a estrutura molecular em duas partes; tomando o grupo carbonil como o centro, a esquerda temos o ciclohexeno que é sempre conservado em todos os compostos, a outra parte é o anel fenil com substituição na posição para. Os substituintes metils no ciclohexeno são doares de elétrons (D), enquanto o grupo C=O é aceitador (A), assim uma estrutura D- $\pi$ -A é formada. Na outra parte da molécula temos similarmente D- $\pi$ -(D ou A), dependendo da característica do substituinte, e como sabido da literatura tais configurações podem impactar muito as não linearidades.<sup>81</sup> Para os compostos aqui estudados a incorporação de doadores mostrou-se a melhor opção resultando num aumento da resposta não linear e maior A2F.

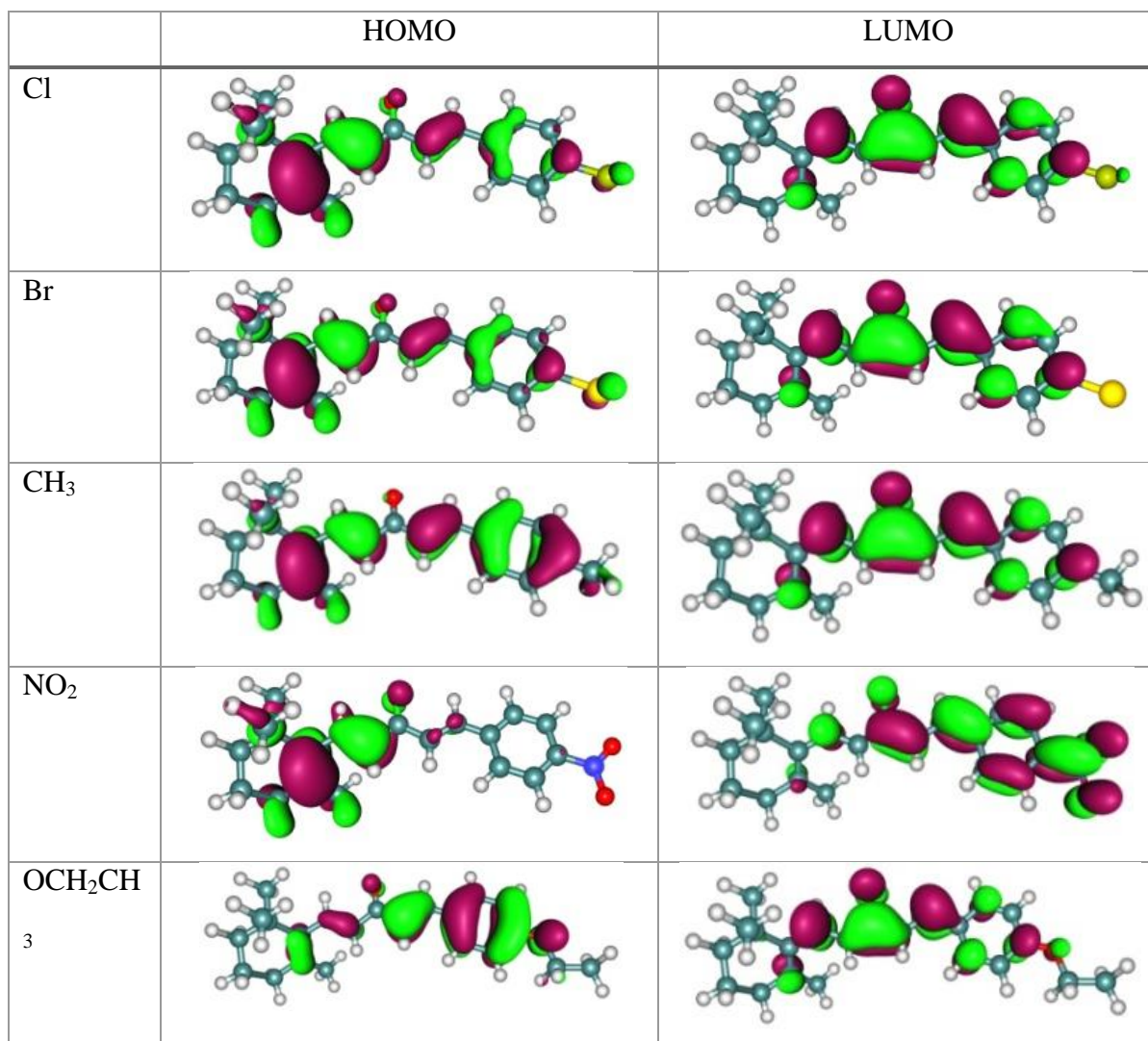


Figura 18 - Orbitais moleculares da fronteira para as moléculas de chalcona em DMSO do primeiro grupo molecular.

Fonte: Fornecida pela equipe do Prof. Dr. Pablo Gonçalves da UFG.



## Grupo Molecular 2

O processo de estudo da A2F para o segundo grupo molecular foi similar ao realizado para o primeiro caso. Das medidas de varredura-z obtivemos os valores dos coeficientes da A2F dos quais determinamos as seções de choque para A2F os quais foram plotados em função dos respectivos comprimentos de onda gerando assim os espectros de A2F. Estes espectros são mostrados na Fig. 19 a- d para as moléculas com substituintes nas posições ortho, meta para e meta-2 respectivamente. Similarmente, os círculos representam os dados experimentais da A2F (eixo direito) e as linhas pontilhadas os espectros de A1F (eixo esquerdo). Em todos os casos os espectros também apresentaram um crescimento monotônico a medida que se aproximam da região de absorção linear, devido ao engrandecimento ressonante da não linearidade. Quanto ao número de picos, no caso deste grupo molecular o comportamento é mais diverso, apresentando nenhum pico (*ortho*), um pico (*meta* 1 e 2) ou mesmo dois picos (*para*) para a absorção de dois fótons. Também utilizamos o modelo do SOS aqui para ajustar os dados experimentais. Entretanto dado a diversidade de picos, diferentes expressões foram utilizadas.

Para o espectro que apresentou apenas o engrandecimento ressonante utilizamos:

$$\sigma_{02}^{(2)}(\omega) = \frac{4(2\pi)^5}{5(hc)^2} L^4 \omega^2 \left\{ \frac{|\vec{\mu}_{01}|^2 |\vec{\mu}_{12}|^2}{(\omega_{01} - \omega)^2 + \Gamma_{01}^2(\omega)} g_{01}(2\omega) \right\} \quad (103)$$

Para os espectros com um pico de absorção utilizamos a Eq. 101, e para o espectro com dois picos de absorção a expressão utilizada foi:

$$\begin{aligned} \sigma_{02}^{(2)}(\omega) = \frac{4(2\pi)^5}{5(hc)^2} L^4 \omega^2 \left\{ \frac{|\vec{\mu}_{01}|^2 |\vec{\mu}_{01}|^2}{\omega^2} g_{01}(2\omega) + \frac{|\vec{\mu}_{01}|^2 |\vec{\mu}_{12}|^2}{(\omega_{02} - \omega)^2 + \Gamma_{02}^2(\omega)} g_{02}(2\omega) \right. \\ \left. + \frac{|\vec{\mu}_{01}|^2 |\vec{\mu}_{13}|^2}{(\omega_{03} - \omega)^2 + \Gamma_{03}^2(\omega)} g_{03}(2\omega) \right\} \quad (104) \end{aligned}$$

Todos os termos destas expressões seguem o mesmo padrão da Eq. 101. Também aqui determinamos os  $\vec{\mu}_{01}$  dos resultados experimentais da absorção linear, assim os demais parâmetros das equações do SOS foram ajustados para otimizar.

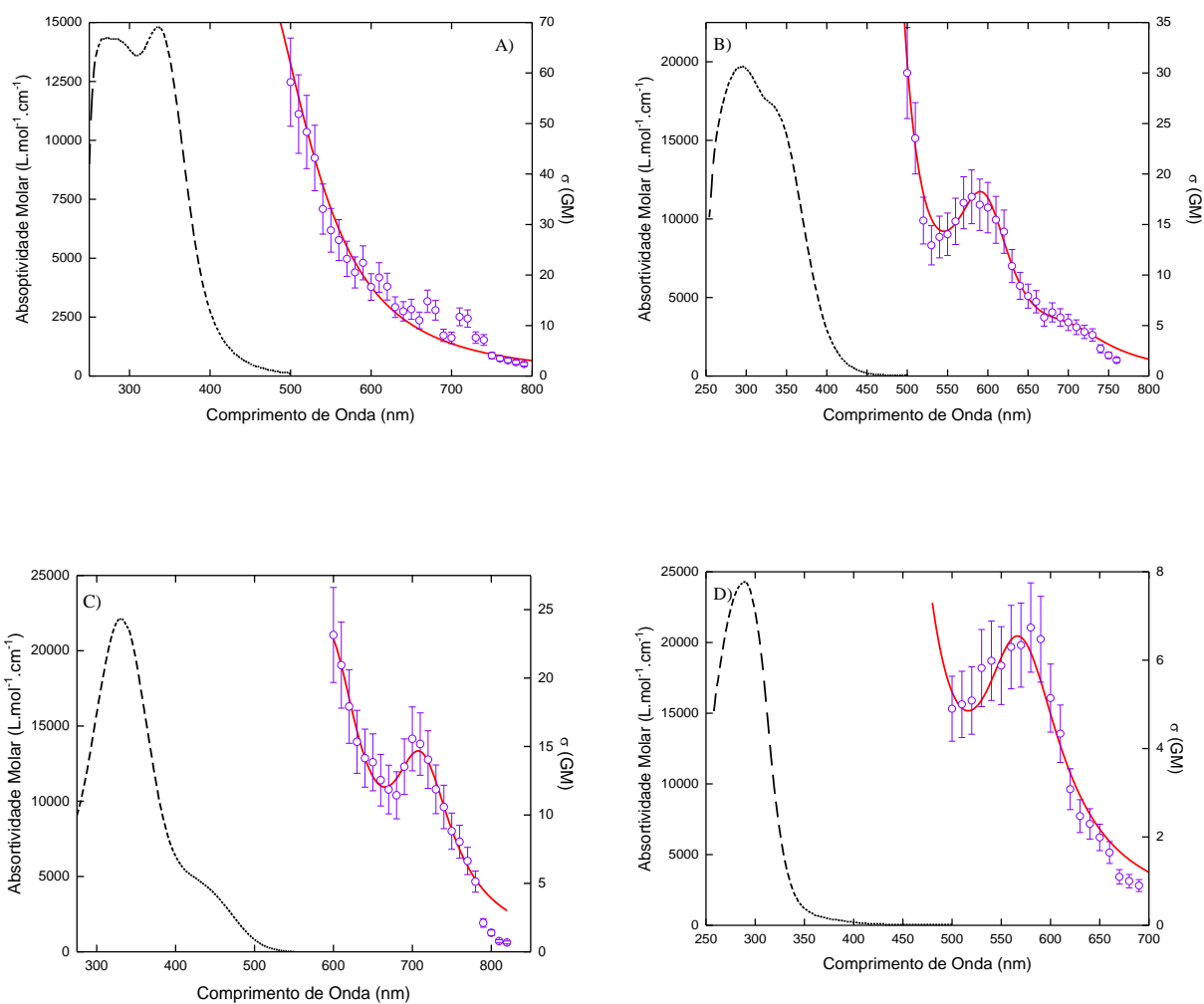


Figura 19 - Espectros da A2F das moléculas com substituintes nas posições *ortho*, *meta-1*, *para* e *meta-2* (a, b, c, d, respectivamente). Os círculos representam os resultados experimentais (eixo direito), enquanto para comparação a linha tracejada representa os espectros de absorção de um fóton (eixo esquerdo). A linha sólida representa o ajuste teórico usando o modelo SOS.

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 6** - Valores experimentais da seção de choque de pico para A2F, comprimentos de onda e parâmetros espectroscópicos obtidos/utilizados no modelo SOS para o grupo molecular 2.

Parametros	<i>ORTHO</i>	<i>META</i>	<i>PARA</i>	<i>META-2</i>
$\sigma_{\text{peak}}$ (GM)	-	17.7	15.5	6.7
$\lambda_{\text{peak}}$ (nm)	-	580	710	580
$\lambda_{01}$ (nm)	580	704	712	712
$\lambda_{02}$ (nm)	-	600	600	600
$\lambda_{03}$ (nm)	-	466	-	-
$\Gamma_{01}$ ( $10^{14}\text{hz}$ )	5.10	1.50	1.10	1.81
$\Gamma_{02}$ ( $10^{14}\text{hz}$ )	-	1.52	1.89	2.61
$\Gamma_{03}$ ( $10^{14}\text{hz}$ )	-	1.51	-	-
$\mu_{01}$ (D)	2.17	2.44	3.28	1.83
$\Delta\mu_{01}$ (D)	-	8.63	10.72	18.72
$\mu_{12}$ (D)	98.14	14.62	13.41	18.11
$\mu_{13}$ (D)	-	18.70	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao contrário do grupo 1, observamos que nem todas as moléculas apresentaram A2F, e o número de estados acessados por A2F varia de uma para outra. Também observamos que o número de estados acessado por A2F não necessariamente é igual ao número de estados acessados via absorção linear. Neste grupo a molécula que apresentou o maior valor de absorção de pico foi aquela cujo substituinte estava na posição *para* com 17.7 GM, enquanto a molécula com o substituinte na posição *ortho* não apresentou um pico para A2F, apenas o engrandecimento ressonante.<sup>82</sup>

Comparando o  $\lambda_{\text{pico}}$  para um e dois fótons expressados nas Tabelas 3 e 6, observamos que apenas para a molécula com substituinte na posição *meta* e quebra da saturação apresenta uma transição permitida por 1 e 2 fótons para o mesmo estado. As demais moléculas não apresentam tal comportamento, e a com substituinte na posição *ortho* sequer exibe A2F. Tal comportamento também pode ser explicado em questões de simetria.<sup>83</sup> Dado a assimetria molecular, as paridades das funções de onda não são bem definidas, resultando em relaxamentos das regras de seleção como observado experimentalmente.<sup>84</sup>

Os resultados mostram um fato interessante a respeito da magnitude da A2F. Iniciando a discussão pela molécula com a posição *ortho*, neste caso onde não foi observada A2F. Sendo o NO<sub>2</sub> e o centro C=O são aceitadores de elétrons, somado a menor conjugação é de se esperar que a probabilidade da transição via dois fótons seja baixa, de forma a não

observarmos nenhuma banda. Como sabemos a engenharia molecular é muito importante para as não linearidades, e esta configuração molecular pode então levar a esta depleção da A2F. Já para as moléculas *meta-1* e *para* os valores do pico de absorção são pouco significativos e dentro dos erros experimentais, podemos inferir que dada a baixa flutuação dos valores, podemos estar observando uma saturação do efeito da A2F em função do aumento da conjugação devido a natureza do substituinte.

Ao compararmos as moléculas *meta-1* e *meta-2* a segunda apresentou um valor quase 3 vezes menor em relação a primeira. Tal fenômeno pode estar relacionado a quebra da saturação do lado esquerdo da molécula, fazendo com que a transferência de carga do radical metil para o centro C=O seja prejudicado, o que impacta diretamente as não linearidades.<sup>85</sup>

Nestas moléculas, também podemos analisar os orbitais *HOMO* e *LUMO* (Fig. 20), e ao observar as configurações destes orbitais observamos que são menores comparados ao grupo molecular 1. Somado ao fato do NO<sub>2</sub> ser um aceitador de elétrons assim como o C=O, resultar em menores não linearidades o que explica também os menores valores das seções de choque comparando ao grupo 1.

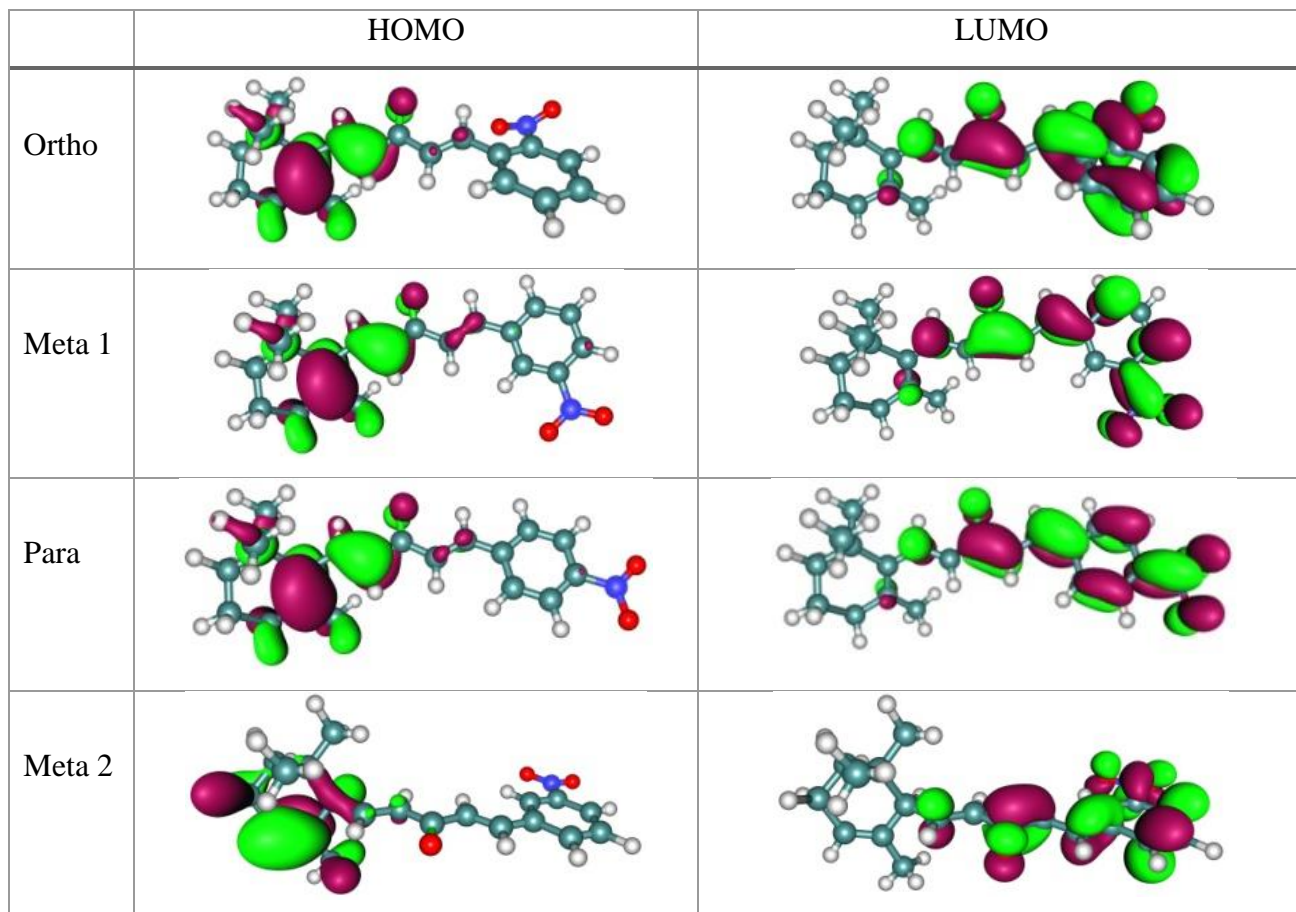


Figura 20 - Orbitais moleculares da fronteira para as moléculas de chalcona em DMSO do segundo grupo.

Fonte: Fornecida pela equipe do Prof. Dr. Pablo Gonçalves da UFG.

### 4.3 Espalhamento Hyper Rayleigh (HRS)

As medidas do HRS foram realizadas para todas as moléculas. Isso foi possível pois nenhuma absorvia na região de 532 nm, o qual é o comprimento de onda gerado no espalhamento.

#### Grupo Molecular 1

A Fig. 21 apresenta o sinal quadrático típico obtido experimentalmente, neste caso para a molécula com substituinte Cl. Já a Fig. 22 apresenta a relação linear entre os coeficientes e a concentração das amostras Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (a - e respectivamente). Utilizando o coeficiente linear da reta obtido pelo fitting junto a Eq 100 foi

possível determinar os valores para a primeira hiperpolarizabilidade. A Tabela 7 sumariza os valores experimentais e teóricos das primeiras hiperpolarizabilidades para os compostos do grupo 1. Em nosso experimento utilizamos também o pNA<sup>86</sup> dissolvido em DMSO.

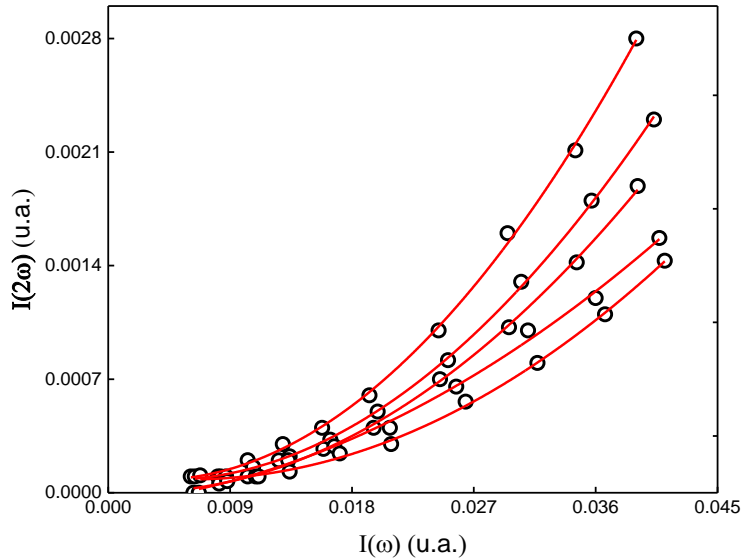
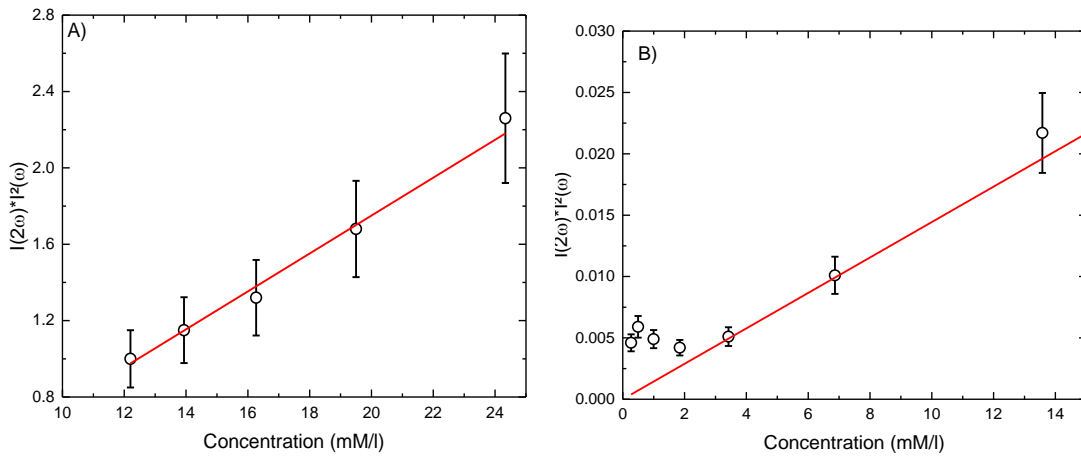


Figura 21 - Relação quadrática entre a Intensidade do sinal  $I(2\omega)$  e a intensidade de bombeio  $I(\omega)$  para a amostra com o substituinte Cl.

Fonte: Elaborada pelo autor.



(continua)

(continuação)

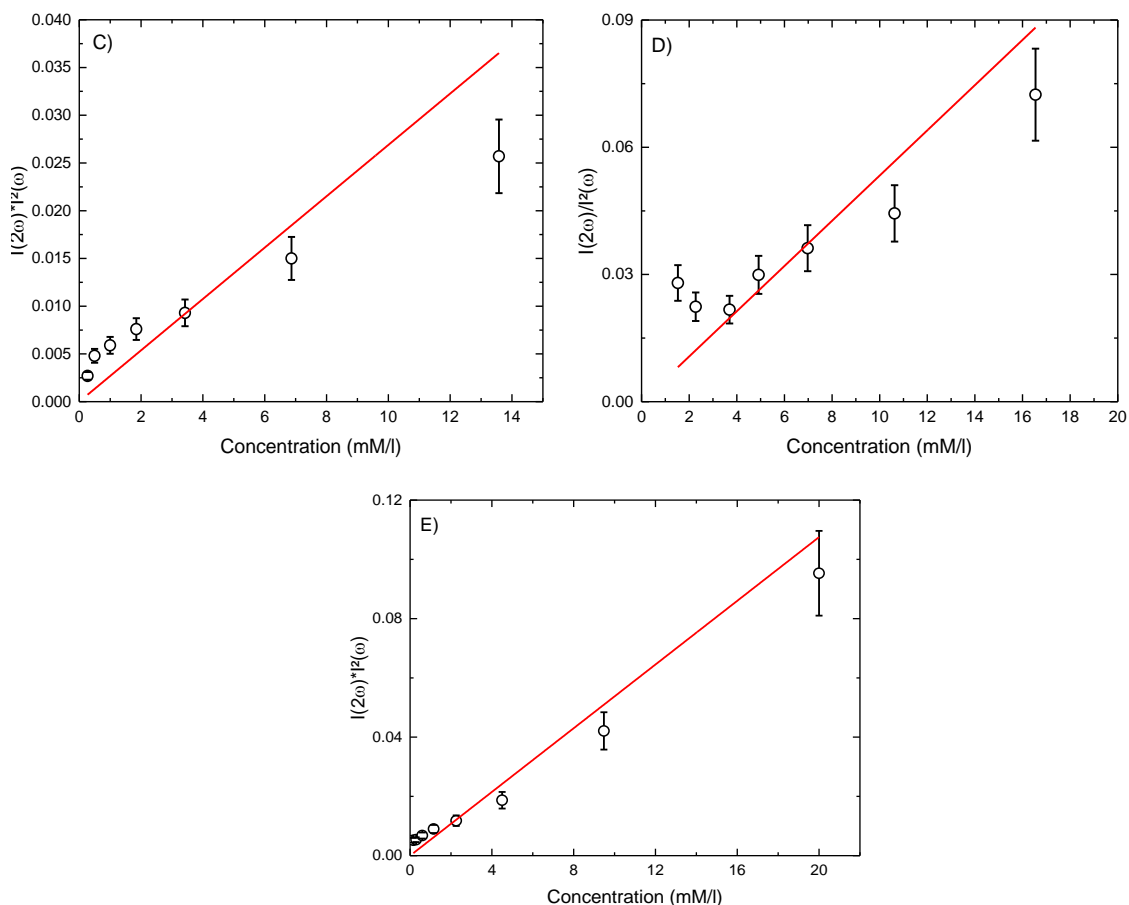


Figura 22 - Gráficos da relação linear entre os coeficientes quadráticos e a concentração das amostras Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (a, b, c, d, e, respectivamente). Os pontos pretos são os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 7** - Valores experimentais e teóricos obtidos para as primeiras hiperpolarizabilidades (em cm<sup>5</sup>/seu) para as moléculas do grupo 1.

Substituinte	Teórico	Experimental
<b>Cl</b>	26.3	22.1
<b>Br</b>	27.6	20.3
<b>CH<sub>3</sub></b>	28.6	21.5
<b>NO<sub>2</sub></b>	43.0	38.5
<b>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	117.7	32.6

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para as não linearidades de segunda ordem observamos que os substituintes Cl, Br e CH<sub>3</sub> apresentam hiperpolarizabilidade molecular muito semelhante, sendo que para OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

observamos um aumento da intensidade, tendo o valor máximo para este grupo molecular com o substituinte  $\text{NO}_2$ . Neste caso observamos que além da simetria molecular e da característica doador/aceitador de elétrons há um forte indício de algum outro fator estar influenciando os valores. Provavelmente isto está relacionado as propriedades intrínsecas de cada substituinte, já que a primeira hiperpolarizabilidade está relacionada com a suscetibilidade de segunda ordem. Desta maneira podemos inferir que para as não linearidades de segunda ordem o substituinte nitro possui características intrínsecas que o fazem ter uma maior hiperpolarizabilidade. Também nos chama a atenção a oscilação de valores em relação ao experimental e teórico, indicando que o modelo utilizado precisa de um determinado refinamento para que possa descrever melhor a realidade observada nos experimentos

### **Grupo Molecular 2**

Similarmente ao caso do primeiro grupo molecular, trazemos na Fig. 23 o sinal quadrático típico obtido experimentalmente, neste caso para a molécula com substituinte na posição meta 2. Já a Fig. 24 apresenta a relação linear entre os a posição dos coeficientes *ortho*, *meta 1*, *para* e *meta 2* (a - d respectivamente) e a concentração das amostras. Utilizando o coeficiente linear da reta obtido pelo ajuste junto também a Eq 100 foi possível determinar os valores para a primeira hiperpolarizabilidade. A Tabela 8 resume os valores experimentais e teóricos das primeiras hiperpolarizabilidades para os compostos do grupo 2



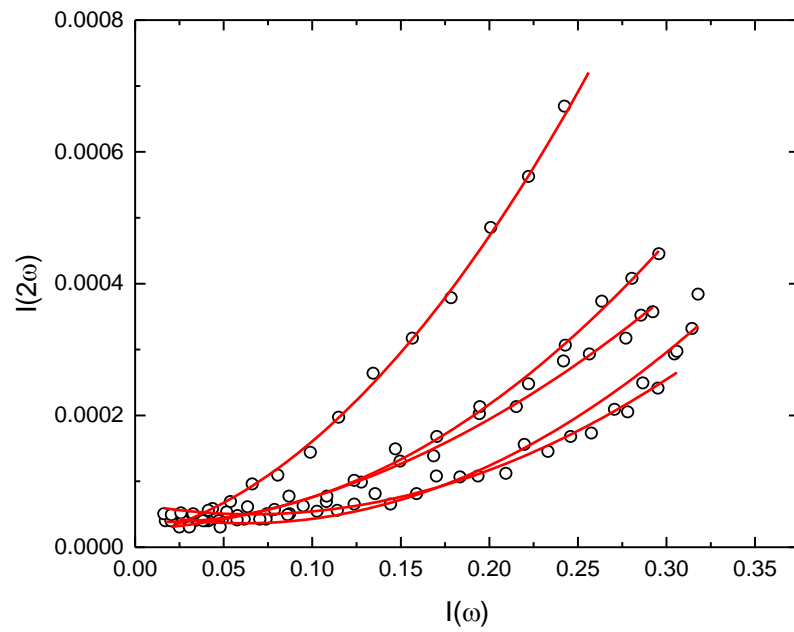


Figura 23 - Relação quadrática entre a Intensidade do sinal  $I(2\omega)$  e a intensidade de bombeio  $I(\omega)$  para a amostra com o substituinte na posição *meta* 2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

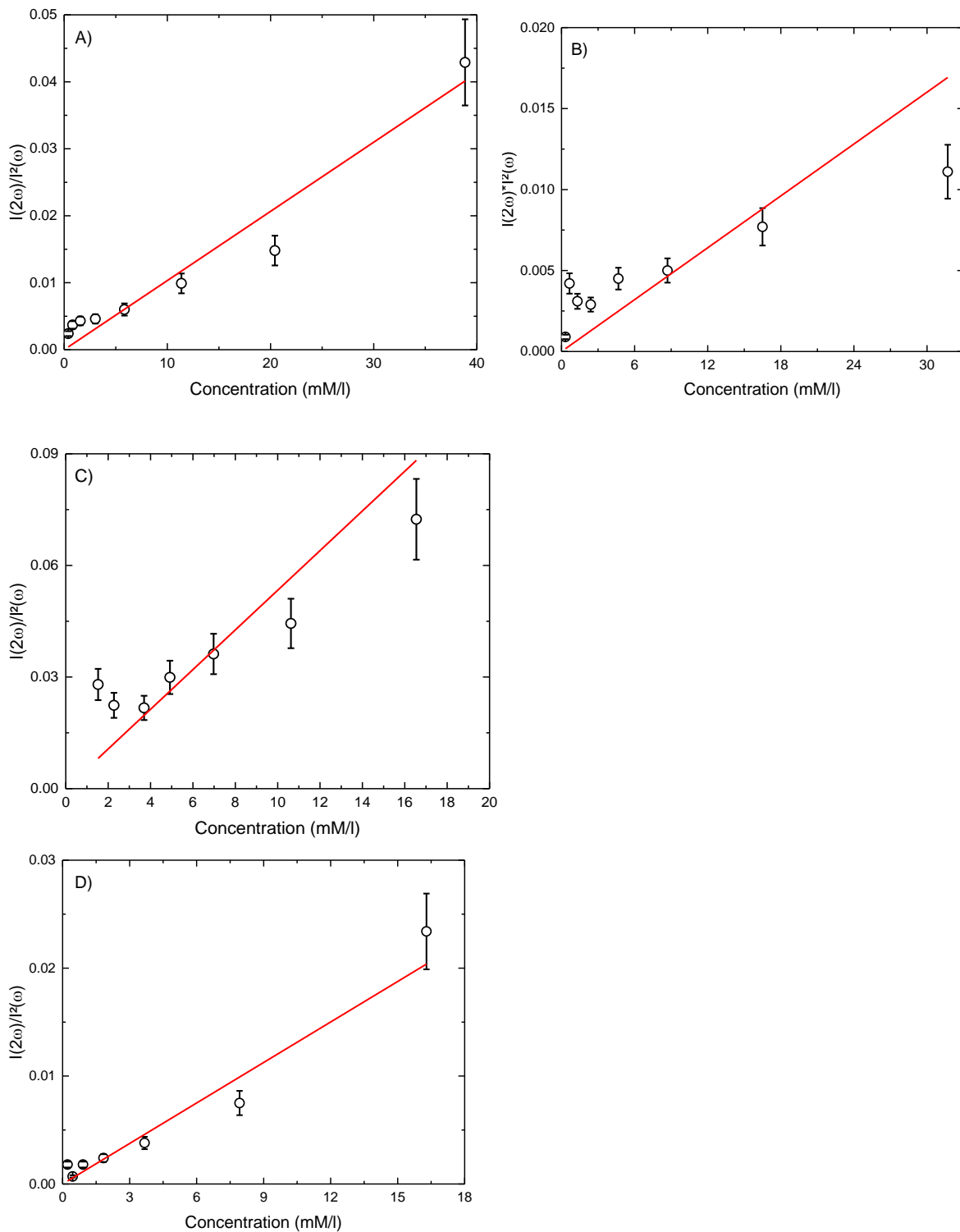


Figura 24 - Gráficos da relação linear entre os coeficientes quadráticos e a concentração das amostras com substituintes nas posições ortho, meta-1, para e meta-2 (a, b, c, d, respectivamente). Os pontos pretos são os dados experimentais e a linha vermelha o fitting linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 8** - Valores experimentais e teóricos obtidos para as primeiras hiperpolarizabilidades (em  $\text{cm}^5/\text{seu}$ ) para as moléculas do grupo 2.

Substituinte	Teórico	Experimental
<i>Ortho</i>	24,9	20,8
<i>Meta 1</i>	24,9	28,2
<i>Para</i>	43,0	38,5
<i>Meta 2</i>	12,1	13,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para as não linearidades de segunda ordem observamos que como o substituinte é o mesmo, a mudança em seus valores deve estar relacionada a geometria molecular<sup>87</sup>. E ao analisarmos os valores experimentais observamos que a hiperpolarizabilidade aumenta na sequência *ortho*, *meta 1* e *para* indicando que o distanciamento do substituinte pode estar aumentando o tamanho efetivo do orbital e, desta forma, trazendo uma maior não linearidade. Já para a molécula *meta 2* a quebra da dupla ligação afeta negativamente a hiperpolarizabilidade, indicando também que assim como para a A2F ocorre uma diminuição do orbital. Para o grupo 2 observamos uma maior coerência entre os resultados experimentais e teóricos, indicando que neste caso o modelo teórico descreve bem as condições devido a mudança de posição quando o substituinte mantido é o mesmo.



## 5 CONCLUSÕES

Nesta tese reportamos o estudo de oito moléculas da família das chalconas, as quais apresentam a mesma estrutura molecular básica diferindo entre si pelos substituintes, posições destes na molécula ou das duplas ligações.

As medidas de absorção linear mostraram que o número de picos está ligado ao tipo do substituinte e sua posição. Para o primeiro grupo molecular observamos que o substituinte NO<sub>2</sub> proporciona um pico a mais em relação aos demais (Cl, Br, CH<sub>3</sub> e OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). O OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> apresenta um *redshift* em relação aos demais, indicando que este substituinte diminui a diferença energética entre o estado fundamental e excitado. Já o CH<sub>3</sub> proporciona uma absorvidade molar em torno da metade dos demais, indicando que este substituinte de alguma forma pode afetar a simetria molecular de forma a diminuir a probabilidade de transição entre os estados. Ao analisarmos o grupo 2 observamos que a posição do NO<sub>2</sub> influencia a intensidade dos picos de absorção, os quais crescem na sequência *ortho*, *meta* e *para*, indicando que o aumento da conjugação proporciona um aumento da probabilidade de transição eletrônica da absorção linear. Também com o aumento da conjugação observamos o *redshift* de todos os picos, indicando o decaimento da energia entre os estados eletrônicos que dependem inversamente do comprimento efetivo da conjugação. Quanto a mudança da posição da dupla ligação, esta faz que ao se quebrar a conjugação desapareça um pico de absorção, indicando que de alguma forma a simetria molecular é influenciada e o pico some ou o acesso ao mesmo torna-se proibido por um fóton.

Para a A2F realizada via Varredura-z, o primeiro grupo molecular apresentou valores de seção de choque de pico variando entre 15,5 e 32,2 GM, sendo o mais baixo para o substituinte NO<sub>2</sub> e o mais elevado para o Cl. Observamos que para substituintes com características de doação de elétrons os valores são maiores, o que se deve ao fato da estrutura molecular apresentar como grupo central o C=O, que é um aceitador de elétrons, fazendo com que a polarização das cargas seja maior para os substituintes doadores. Como o NO<sub>2</sub> é um aceitador de elétron, o mesmo prejudica a polarização pois entra em conflito com o grupo C=O, explicando o valor mais reduzido para a seção de choque. Todas as moléculas do grupo 1 apresentaram um pico para A2F, enquanto para o grupo 2 a situação foi mais diversificada, com moléculas apresentando um, dois ou mesmo nenhum pico de absorção com valores variando entre 6,7 e 17,7 GM. Para a posição *ortho* não observamos picos, indicando que a diminuição da conjugação faz com que a probabilidade de transição seja reduzida. Para as outras posições observamos uma possível saturação da A2F no que tange a intensidade.

Observamos que alguns estados acessados por um fóton foram acessados por dois. Além disso, as diferentes situações observadas para os picos de absorção em geral podem estar relacionados a simetria molecular, a qual apresenta influência direta com a probabilidade de transição. O modelo do SOS empregado também apresentou boa concordância com os resultados experimentais.

Para as medidas de HRS, observamos que o primeiro grupo molecular apresentou valores de primeira hiperpolarizabilidade variando de 20.3 a 38.5  $\text{cm}^5/\text{esu}$ . É interessante observar que para a linearidade de segunda ordem as características de doação e aceitação de elétron não foram decisivas para a magnitude do HRS. Isso pode estar relacionado as propriedades intrínsecas de cada substituinte, pois a suscetibilidade de segunda ordem está diretamente relacionada a hiperpolarizabilidade. Já para o grupo dois, observamos valores variando de 13,1 a 38,5  $\text{cm}^5/\text{esu}$  e, neste caso, fica claro a influência da posição dos radicais, na sequência *ortho*, *meta* e *para* que proporcionam maiores conjugações e resultam em maiores valores da primeira hiperpolarizabilidade, respectivamente. Já o menor valor foi observado para a molécula com quebra na posição da dupla ligação indicando que esta quebra na conjugação afetou negativamente a intensidade.

Estes resultados são interessantes pois mostram o comportamento molecular e a interação entre teoria e experimento, de forma que podem ser utilizados futuramente para aplicações em óptica e fotônica.

Em geral esperamos que todos os processos aqui descritos, as teorias que foram descritas detalhadamente, os sistemas experimentais, modelos referências e discussões sobre a física dos resultados seja empregada para os futuros integrantes do grupo, para que este trabalho sirva como uma base de estudos e auxílios aos novos membros.

## REFERENCIAS

- 
- 1 HECHT, E. **Optics**. 3rd ed. New York: Pearson, 2012.
  - 2 BALDWIN, G. C. **An introduction to nonlinear optics**. New York: Plenum Press, 2011.
  - 3 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3rd ed. Burlington: Elsevier Science, 2008.
  - 4 ZILIO, S. C. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2009.
  - 5 VIVAS, M. G. *et al.* Investigation of the nonlinear absorption spectrum of all-trans retinoic acid by using the steady and transient two-photon absorption spectroscopy. **RSC Advances**, v. 5, n. 91, p. 74531–74538, 2015.
  - 6 VERMEULEN, N. *et al.* Graphene's nonlinear-optical physics revealed through exponentially growing self-phase modulation. **Nature Communications**, v. 9, p. 2675-2680, 2018. DOI: 10.1038/s41467-018-05081-z
  - 7 WU, R. *et al.* Purely coherent nonlinear optical response in solution dispersions of graphene sheets, **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5159–5164, 2011.
  - 8 CORRÊA, D. S. *et al.* Z-scan theoretical analysis for three-four-and five-photon absorption. **Optics Communications**, v. 277, n. 2, p. 440–445, 2007.
  - 9 HENDRY, E. *et al.* Coherent nonlinear optical response of graphene. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 9, p. 097401, 2010.
  - 10 GU, B. *et al.* Molecular nonlinear optics: recent advances and applications. **Advances in Optics and Photonics**, v. 8, n. 2, p. 328-369, 2016.
  - 11 JIMÉNEZ, C. C. *et al.* State of the art of boron and tin complexes in second- and third-order nonlinear optics. **Inorganics**, v. 6, n.4, p. 131, 2018.
  - 12 MAZELY, T. L. *et al.* Second-order susceptibility tensors of partially ordered molecules on surfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 6, p. 3640, 1987.
  - 13 TAGHINEJAD, M. *et al.* Transient second-order nonlinear media: breaking the spatial symmetry in the time domain via hot-electron transfer. **Physical Review Letters**, v. 124, n. 1, p. 013901, 2020.
  - 14 KANBARA, H. *et al.* All-optical switching based on cascading of second-order nonlinearities in a periodically poled titanium-diffused lithium niobate waveguide. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 11, n. 3, p. 328 - 330, 1999.
  - 15 CHOU, M. *et al.* Optical signal processing and switching with second-order nonlinearities in waveguides. **IEICE Transactions on Electronics**, v. E83-C n. 6, p. 869 – 874, 2000.

---

16 RAÚL, C. *et al.* Relation between nonlinear refractive index and third-order susceptibility in absorbing media. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 21, n. 3, p. 640-644, 2004.

17 FRIESE D. H. *et al.* Five-photon absorption and selective enhancement of multiphoton absorption processes. **ACS Photonics**, v. 2, n. 5, p. 572-577, 2015.

18 GUO, R. *et al.* Micro lens fabrication by means of femtosecond two photon photopolymerization. **Optics Express**, v. 14, n. 2, p. 810-816, 2006.

19 HAUS, J. W. *et al.* Nonlinear quantum tunneling effects in nanoplasmonic environments: two-photon absorption and harmonic generation. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 31, n. 6, p. A13-A19, 2014.

20 LI, Y. *et al.* A Two-photon dye with favorable photophysical properties and ultrahigh polarity sensitivity designed by utilizing the tautomerism of  $\beta$ -diketone. **Advanced Optical Materials**, v. 5, n. 2, p. 1600696 – 1600701, 2017.

21 TANG, C. *et al.* Two-photon absorption and optical power limiting properties of ladder-type tetraphenylene cored chromophores with different terminal groups. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 9, p. 1771-1780, 2013.

22 FTOUNI, H. *et al.* Water-soluble diketopyrrolopyrrole derivatives for two-photon excited fluorescence microscopy. **Dyes and Pigments**, v. 97, n. 1, p. 77-83, 2013.

23 CORRÊA, D. S. *et al.* Femtosecond laser in polymeric materials: microfabrication of doped structures and micromachining. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 18, n. 1, p. 176-186, 2012.

24 CORREDOR, C. C.; HUANG, Z.-L.; BELFIELD, K. D. Two-photon 3D optical data storage via fluorescence modulation of an efficient fluorene dye by a photochromic diarylethene. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2910-2914, 2006.

25 VELUSAMY, M. *et al.* A new series of quadrupolar type two-photon absorption chromophores bearing 11,12-dibutoxydibenzo-a,c-phenazine bridged amines: their applications in two-photon fluorescence imaging and two-photon photodynamic therapy, **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 15, p. 2388-2397, 2009.

26 KWALSKI, J. A. *et al.* Recent advances in molecular engineering of redox active organic molecules for nonaqueous flow batteries. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 13, p. 45-52, 2016. DOI: 10.1016/j.coche.2016.08.002.

27 CORRÊA, D. S. *et al.* Investigation of the two-photon absorption cross-section in perylene tetracarboxylic derivatives nonlinear spectra and molecular structure. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 20, p. 6433-6438, 2006.



- 
- 28 TERAN, N. B. *et al.* Twisted thiophene-based chromophores with enhanced intramolecular charge transfer for cooperative amplification of third-order optical nonlinearity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 22, p. 6975-6984, 2016.
- 29 FRAIND, A. M. *et al.* Charge delocalization through benzene, naphthalene, and anthracene bridges in  $\pi$ -conjugated oligomers: an experimental and quantum chemical study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 20, p. 6304-6317, 2013.
- 30 COE, B. J. *et al.* Highly unusual effects of  $\pi$ -conjugation extension on the molecular linear and quadratic nonlinear optical properties of ruthenium (II) ammine complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 4, p. 862-863, 2003.
- 31 ALAIN, V. *et al.* Molecular engineering of push-pull phenylpolyenes for nonlinear optics: improved solubility, stability, and nonlinearities. **Advanced Materials**, v. 11, n. 14, p. 1210-1214, 1999.
- 32 KOZLOV, O. V. *et al.* Triphenylamine-based push-pull molecule for photovoltaic applications: from synthesis to ultrafast device photophysics. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 12, p. 6424-6435, 2016.
- 33 ROZMER, Z.; PERJÉSI, P. Naturally occurring chalcones and their biological activities. **Phytochemistry Reviews**, v. 15, p. 87-120, 2016. DOI: 10.1007/s11101-014-9387-8.
- 34 ASIRI, A. M.; KHAN, S. A. Synthesis and anti-bacterial activities of a bis-chalcone derived from thiophene and its bis-cyclized products. **Molecules**, v. 16, n. 1, p. 523-531, 2011.
- 35 MODZELEWSKA, A. *et al.* Anticancer activities of novel chalcone and bischalcone derivatives. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 14, n. 10, p. 3491-3495, 2006.
- 36 RASHID, H. *et al.* Promising anti-inflammatory effects of chalcones via inhibition of cyclooxygenase, prostaglandin E2, inducible NO synthase and nuclear factor kb activities. **Bioorganic Chemistry**, v. 87, p. 335-365, 2019. DOI: 10.1016/j.bioorg.2019.03.033.
- 37 FIROOZPOUR, L. *et al.* Cytotoxic activity evaluation and QSAR study of chromene-based chalcones. **Archives of Pharmacal Research**, v. 35, n. 12, p. 2117-2125, 2012.
- 38 KUMAR, P. C. R. *et al.* Optical and structural properties of chalcone NLO single crystals. **Journal of Molecular Structure**, v. 1005, n. 1-3, p. 1-7, 2011.
- 39 FODOR, K. *et al.* (E)-2-Benzylidenecyclanones: part VI. solvent effect on the UV and fluorescence properties of some chalcones and their cyclic analogues. interaction of 4-dimethylaminochalcones with bovine and human serum albumin: a UV-vis study, **Monatshefte für Chemie - chemical monthly**, v. 142, n. 5, p. 463-468, 2011.
- 40 LEMES, S. R. *et al.* Optical properties and antiangiogenic activity of a chalcone derivate. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 204, p. 685-695, 2018. DOI: 10.1016/j.saa.2018.06.099.

- 
- 41 SHELTON, D. P. Long-range orientation correlation in dipolar liquids probed by hyper-Rayleigh scattering. **Journal of Chemical Physics**, v. 143, n. 13, p. 134503, 2015.
- 42 RUMI, M.; PERRY, J. W. Two-photon absorption: an overview of measurements and principles. **Advances in Optics and Photonics**, v. 2, n. 4, p. 451-518, 2010.
- 43 ENSLEY, T. R. *et al.* simplified sum-over-states model applied to ultrafast nonlinear optical measurements of two-photon absorbing chromophores. **IEEE Research and Applications of Photonics in Defense Conference (RAPID)**, p. 1-4, 2019. DOI: 10.1109/RAPID.2019.8864267.
- 44 CHEMLA, D. S. **Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals**. Orlando: Elsevier Science, 2012.
- 46 VERBIEST, T. *et al.* **Second-order nonlinear optical characterization techniques: and introduction**. London: CRC Press, 2009.
- 47 THOMAS, E. L. **Materials science and technology, structure and properties of polymers: a comprehensive treatment**. 12th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1993.
- 48 LUIGIATO, L. *et al.* **Nonlinear optical systems**. Cambridge: Cambridge University Press; 2015.
- 49 INVERSION I. 2020. Disponível em: [http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap\\_IV/i-Op.html](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap_IV/i-Op.html). Acesso em: 20 fev. 2020.
- 50 SHEIKBAHAR, M. *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.
- 51 LOUNDON, R. **The quantum theory of light**. 3rd ed. New York: OUP Oxford, 2000.
- 52 DE BONI, L. *et al.* Characterization of two- and three-photon absorption of polyfluorene derivatives. **Journal of Polymer Science B: polymer physics**, v. 52, n. 11, p. 747-754, 2014.
- 53 MEATH, W. J.; POWER, E. A. On the importance of permanent moments in multiphoton absorption using perturbation-theory. **Journal of Physics B -atomic molecular and optical physics**, v. 17, n. 5, p. 763-781, 1984.
- 54 ORLIKOVA, B. *et al.* Dietary chalcones with chemopreventive and chemotherapeutic potential. **Genes & Nutrition**, v. 6, n. 2, p. 125-147, 2011.
- 55 ZHUANG, C. *et al.* Chalcone: a privileged structure in medicinal chemistry. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 12, p. 7762-7810, 2017.
- 56 KRISHNAKUMAR, B. *et al.*  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  as a novel solid acid catalyst for highly efficient, solvent free and easy synthesis of chalcones under microwave irradiation. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 5, p. 375-379, 2011.

- 
- 57 KUMAR, S. S. *et al.* Synthesis and biological evaluation of chalcones having Heterosubstituent(s). **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 72, n. 6, p. 801–806, 2010.
- 58 IQBAL, H. *et al.* Synthesis, anti-inflammatory and antioxidant activity of ring-A-monosubstituted chalcone derivatives. **Medicinal Chemistry Research**, v. 23, p. 4383–4394, 2014. DOI: 10.1007/s00044-014-1007-z
- 59 KULKARNI, R. R. *et al.* Antifungal dimeric chalcone derivative kamalachalcone E from *Mallotus philippinensis*. **Natural Product Research**, v. 28, n. 4, p. 245-50, 2014.
- 60 KAENNAKAN, S. *et al.* Cytotoxic chalcones and isoflavones from the stems of *Dalbergia velutina*. **Phytochemistry Letters**, v. 31, p. 187-191, 2019. DOI: 10.1016/j.phytol.2019.04.005.
- 61 KATSORI, A. M.; HADJIPAVLOU-LITINA, D. Chalcones in cancer: understanding their role in terms of QSAR. **Current Medicinal Chemistry**, v. 16, n. 9, p. 1062-81, 2009.
- 62 RAMMOHAN, A. *et al.* Chalcone synthesis, properties and medicinal applications: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 433–458, 2020. DOI: 10.1007/s10311-019-00959-w
- 63 AGILANDESHWARI, R. *et al.* Synthesis, growth, structure and characterization of chalcone crystal: a novel organic NLO material. **Journal of Molecular Structure**, v. 1118, p. 356-366, 2016. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.02.099
- 64 SWINEHART D. F. The Beer-Lambert law. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 7, p. 333, 1962.
- 65 MOTIEI, H. *et al.* Third-order nonlinear optical properties of organic azo dyes by using strength of nonlinearity parameter and Z-scan technique. **Optics & Laser Technology**, v. 88, p. 68-74, 2017. DOI:10.1016/j.optlastec.2016.09.011.
- 66 SHEIKBAHAE, M. *et al.* High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements. **Optics Letters**, v. 14, n. 17, p. 955-957, 1989.
- 67 LIAROS, N.; FOURKAS, J. T. The characterization of absorptive nonlinearities. **Laser Photonics Reviews**, v. 11, n. 5, p. 1700106, 2017.
- 68 CORRÊA, D. S. *et al.* Z-scan theoretical analysis for three-four-and five-photon absorption. **Optics Communications**, v. 277, n. 2, p. 440-445, 2007.
- 69 BOSSHARD, C. *et al.*  $2^{\text{nd}}$ -order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced  $2^{\text{nd}}$ -harmonic generation and a solvatochromic method – a comparative-study. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 4, p. 1594-1605, 1992.
- 70 BURLAND, D. M. *et al.* Comparison of hyperpolarizabilities obtained with different experimental methods and theoretical techniques. **Journal of the Optical Society of America B: optical physics**, v. 8, n. 11, p. 2269-2281, 1991.

---

71 HUYSKEN, F. L. *et al.* Solvent dependence of the first hyperpolarizability of p-nitroanilines: differences between nonspecific dipole-dipole interactions and solute-solvent H-bonds. **Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 19, p. 8161-8171, 1998

72 CIPOLLONI, M. *et al.* Effects of solvent, excitation wavelength, and concentration on the photobehavior of some diazonaphthoquinones. **Arkivoc**, v. 9, p. 205-220, 2011. DOI:10.3998/ark.5550190.0012.915.

73 WIRTH, M. J. *et al.* Molecular symmetry and two-photon spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 35, n. 1, p. 14-21, 1981.

74 GOODMAN, L.; RAVA, R. P. Two-photon spectra of aromatic molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 17, n. 7, 250-257, 1984.

75 HANSON, D. M. *et al.* **Spectroscopy of the particle-in-a-box model**. 2020. Disponível em:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Book%3A\\_Quantum\\_States\\_of\\_Atoms\\_and\\_Molecules\\_\(Zielinski\\_et\\_al.\)/04%3A\\_Electronic\\_Spectroscopy\\_of\\_Cyanine\\_Dyes/4.04%3A\\_Spectroscopy\\_of\\_the\\_Particle-in-a-Box\\_Model](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book%3A_Quantum_States_of_Atoms_and_Molecules_(Zielinski_et_al.)/04%3A_Electronic_Spectroscopy_of_Cyanine_Dyes/4.04%3A_Spectroscopy_of_the_Particle-in-a-Box_Model). Acesso em: 20 fev. 2020.

76 VIVAS, M. G.; KOECKELBERGHS, G.; MENDONÇA, C. R. Effect of solvent-induced coil to helix conformational change on the two-photon absorption spectrum of Poly(3,6-phenanthrene). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 50, p. 14708–14714, 2012.

77 VIVAS, M. G. *et al.* Interpreting strong two-photon absorption of PE3 platinum acetylide complex: double resonance and excited state absorption. **ACS Photonics**, v. 1, n. 2, p. 106-113, 2014.

78 OZIMIŃSKI, W. P.; DOBROWOLSKI, J. C.  $\sigma$ - and  $\pi$ -electron contributions to the substituent effect: natural population analysis. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, n. 8, p. 769–778, 2009.

79 ABEGÃO, L. M. G. *et al.* Second- and third-order nonlinear optical properties of unsubstituted and mono-substituted chalcones. **Chemical Physics Letters**, v. 648, p. 91–96, 2016. DOI:10.1016/j.cplett.2016.02.009.

80 PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to spectroscopy**. 4th ed. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009.

81 CAO, L. *et al.* D-A dyad and D-A-D triad incorporating triphenylamine, benzanthrene and perylene diimide: Synthesis, electrochemical, linear and nonlinear optical properties. **Chemical Physics Letters**, v. 682, p. 133-139, 2017. DOI:10.1016/j.cplett.2017.06.015.

82 DE BONI, L. *et al.* Two-photon absorption in perylene derivatives. **Chemical Physics Letters**, v. 371, n. 5-6, p. 744–749, 2003.

83 DE BONI, L. *et al.* Degenerate two-photon absorption spectra in azoaromatic compounds. **ChemPhysChem**, v. 6, n. 6, p. 1121–1125, 2007.

---

84 VIVAS, M. G. Molecular structure – optical property relationships for a series of non-centrosymmetric two-photon absorbing push-pull triarylamine molecules. **Scientific Reports**, v. 4, n. 4447, 2015. DOI: 10.1038/srep04447.

85 ANDRADE, A. A. *et al.* Two-photon absorption in diazobenzene compounds. **Optical Materials**, v. 27, n. 3, p. 441–444, 2004.

86 FONSECA, R. D. *et al.* First-order hyperpolarizability of triphenylamine derivatives containing cyanopyridine: molecular branching effect. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 3, p. 1770-1778, 2018.

87 VIVAS, M. G. *et al.* Experimental and theoretical study on the one- and two-photon absorption properties of novel organic molecules based on phenylacetylene and azoaromatic moieties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 50, p. 14677-14688, 2012.