

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

JOÃO VICTOR PEREIRA VALVERDE

**Propriedades fotofísicas de derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina**

São Carlos  
2023



JOÃO VICTOR PEREIRA VALVERDE

**Propriedades fotofísicas de derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina**

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

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

Versão corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2023

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

Valverde, João Victor Pereira

Propriedades fotofísicas de derivados de imidazo[1,2-a]piridina / João Victor Pereira Valverde; orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -- São Carlos, 2023.

102 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Teórica e Experimental) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2023.

1. Compostos orgânicos. 2. Derivados de imidazo[1,2-a]piridina. 3. Propriedades fotofísicas. 4. Absorção de dois fótons. I. Mendonça, Cleber Renato, orient.  
II. Título.

À minha mãe, Luciene Pereira Valverde, que  
me ofereceu todo o apoio do mundo.  
Aos meus irmãos Diogo, Larissa e Sérgio.  
Ao meu orientador, Cleber, pelos valiosos  
ensinamentos.  
Aos meus amigos.



## AGRADECIMENTOS

Foram muitas as pessoas que cruzaram meu caminho ao longo do período de mestrado e, certamente, influenciaram-me de diferentes maneiras. No entanto, seria impossível citar todas elas, pois algumas dessas influências ocorreram de forma sutil e indireta. Apesar dessa dificuldade, há algumas pessoas que considero essencial mencionar aqui.

Agradeço à minha mãe, dona Luciene, e aos meus irmãos Diogo, Larissa e Sergio pelo amor e carinho que têm por mim, por sempre acreditarem em mim, por serem meu pilar e por me ajudarem em todos os momentos. Amo muito vocês.

Agradeço à minha namorada Ketholyn pelos momentos longos de convívio, amor e companheirismo que compartilhamos juntos.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, por ter me aceitado como aluno e por sua tremenda paciência ao longo desta jornada. Sou grato por sempre sanar minhas dúvidas, por me incentivar a prosseguir e por sua amizade repleta de brincadeiras. Sua orientação e apoio são inestimáveis, e espero um dia poder retribuir de alguma forma todo o conhecimento e suporte que recebi do senhor.

Gostaria também de expressar meus agradecimentos ao Prof. Dr. Leonardo de Boni (Tchê) e ao Prof. Dr. Lino Misoguti. Agradeço por todas as ajudas no laboratório ressuscitando o Clark, pelos conselhos e por estarem sempre disponíveis para esclarecer minhas dúvidas. Sou profundamente grato a vocês e reconheço a enorme contribuição que deram para esta jornada.

Agradeço ao técnico de laboratório e amigo André Romero por sempre me auxiliar no laboratório, pelas contribuições em programação, pelas dicas valiosas e pelas conversas descontraídas sobre a vida, o universo e tudo mais. A você, expresso meus sinceros agradecimentos.

Agradeço ao Prof. Dr. Daniel Luiz da Silva, que me introduziu no mundo da simulação, por todos os ensinamentos, por toda a ajuda e por estar sempre disposto a tirar minhas dúvidas, independentemente do assunto. Meus sinceros agradecimentos.

Com a minha entrada no Grupo de Fotônica, tive a oportunidade de fazer novas amizades que levarei para sempre comigo, e que certamente tornaram essa jornada mais agradável. Sou grato a cada um dos colegas do grupo: Clabel, Kelly, Carlos, Filipe, Konaka, Gabriel Jorge, Ian, Júlia e Kauê. Gostaria de agradecer especialmente aos meus amigos Moysés, Orlando e Rafael, pelos diversos momentos compartilhados, seja sofrendo juntos em disciplinas, almoçando e jantando no RU, trabalhando no laboratório ou simplesmente nos

momentos descontraídos. Também gostaria de agradecer ao meu amigo Renazin da Towner azul bebê pelas inúmeras dicas de escrita, momentos no laboratório e pelas várias conversas.

Gostaria de expressar meu enorme agradecimento a duas pessoas especiais, meus amigos Andrezinho e Link. Sou extremamente grato a vocês por tudo o que me ensinaram, desde como utilizar o espectrômetro até como operar o laser. Valorizo imensamente os momentos que passamos juntos realizando medidas e discutindo os resultados, as conversas descontraídas na sala de estudo, as inúmeras piadas e risadas, e os momentos de descontração que compartilhamos. A amizade de vocês é algo que levarei comigo para sempre. Tenho plena consciência de que este trabalho conta com uma contribuição enorme vinda de vocês.

Agradeço também ao secretário do grupo e amigo Daniel Foschini por sempre ajudar com questões burocráticas, pelo cafezinho de manhã e pelas conversas.

Agradeço à Universidade de São Paulo, por meio do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), por ter me possibilitado realizar esta pós-graduação. Em especial, gostaria de agradecer a cada um dos setores do IFSC, incluindo a secretaria de pós-graduação, a biblioteca, a secretaria de impressão, a equipe da oficina de óptica e mecânica.

Gostaria de agradecer às agências financiadoras CAPES, CNPq, FAPESP e *U.S. Air Force* pelo apoio financeiro. Em particular, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 88887.635789/2021-00, pela bolsa de mestrado.



## RESUMO

VALVERDE, J. V. P. **Propriedades fotofísicas de derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina**. 2023. 102 p. Dissertação (Mestrado em ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Atualmente, há um grande interesse em moléculas orgânicas com sistemas  $\pi$ -conjugados devido aos avanços significativos na engenharia molecular, que possibilitaram a modulação das características ópticas de compostos orgânicos para atender a fins específicos. A área da óptica não linear tem se beneficiado desses avanços, especialmente no que diz respeito ao processo de absorção de dois fótons (A2F) em compostos orgânicos. Isso tem implicações importantes em aplicações como microscopia de fluorescência por A2F e terapia fotodinâmica por A2F, entre outras. Uma classe de materiais que tem despertado bastante atenção são os derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina (IP), devido à sua similaridade com a purina e às suas boas propriedades emissivas, o que os torna altamente interessantes para aplicações que envolvem marcadores fluorescentes para diversas moléculas, especialmente DNA e RNA. No entanto, o conhecimento das propriedades fotofísicas da IP é ainda limitada, com poucos estudos espectroscópicos disponíveis sobre essa molécula. A fim de ampliar as possibilidades de aplicação dos derivados de IP, torna-se necessário realizar estudos que abordem de forma sistemática as suas características ópticas lineares e não lineares. Nesta dissertação, apresenta-se um estudo detalhado das propriedades fotofísicas de sete novos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina dissolvidos em dimetilsulfóxido (DMSO). Os derivados aqui estudados contêm diferentes grupos periféricos, alguns sendo estruturas com forte carácter doador ou retirador de elétrons e outras estruturas que aumentam a conjugação molecular efetiva. Esses grupos podem modificar as propriedades típicas de uma molécula e atuam na amplificação ou modulação das propriedades ópticas. O objetivo deste trabalho é compreender a influência desses grupos periféricos nas propriedades lineares e não lineares, em particular na A2F. Para isso, empregam-se diversas técnicas espectroscópicas para compreender aspectos fundamentais dos compostos. A técnica de varredura-Z foi empregada para determinar a seção de choque de A2F resolvida espectralmente para todas as amostras. Além disso, realizou-se cálculos de química quântica utilizando a teoria do funcional da densidade, e sua variante dependente do tempo, a fim de contribuir para a interpretação dos dados experimentais. Com a utilização dessas técnicas, foi possível observar que o aumento efetivo da conjugação molecular, proporcionado pelo

substituinte naftaleno, resulta em um aumento da A2F de aproximadamente 7 vezes. Esse comportamento também foi observado quando grupos com um forte caráter retirador ou doador de elétrons são adicionados no core da imidazo[1,2-*a*]piridina. Esses resultados sugerem que é possível obter respostas ópticas não lineares significativas ( $\sigma_{A2F} \approx 20 \text{ GM}$ ) em estruturas menos conjugadas, desde que essas estruturas apresentem fortes grupos retiradores ou doadores de elétrons posicionados adequadamente. Dessa forma, foi possível obter um entendimento da influência dos diferentes grupos periféricos em propriedades ópticas dos compostos estudados. Espera-se que essa investigação possa contribuir para o entendimento de novos materiais, em particular as moléculas derivadas de imidazo[1,2-*a*]piridina, visando o aprimoramento de suas propriedades ópticas para aplicações diversas.

**Palavras-chave:** Compostos orgânicos. Derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina. Propriedades fotofísicas. Absorção de dois fótons.

## ABSTRACT

VALVERDE, J. V. P. **Photophysical Properties of Imidazo[1,2-*a*]pyridine Derivatives**. 2023. 102 p. Dissertation (Master in Science) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Currently, there is great interest in organic molecules with  $\pi$ -conjugated systems due to significant advances in molecular engineering, which have enabled the modulation of optical properties of organic compounds for specific purposes. The nonlinear optics field has benefited from these advances, particularly in the context of two-photon absorption (2PA) processes in organic compounds. This has important implications for applications such as 2PA fluorescence microscopy and 2PA photodynamic therapy, among others. A materials class that has attracted considerable attention is derived from imidazo[1,2-*a*]pyridine (IP), due to its similarity to purine and its good emissive properties, making it highly interesting for applications involving fluorescent markers for various molecules, especially DNA and RNA. However, the knowledge of the photophysical properties of IP is still limited, with only a few spectroscopic studies available on this molecule. In order to expand the potential applications of IP derivatives, it is necessary to conduct systematic studies that address their linear and nonlinear optical characteristics. In this dissertation, we present a detailed study of the photophysical properties of seven new derivatives of imidazo[1,2-*a*]pyridine dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO). The derivatives studied here contain different peripheral groups, some of which are structures with a strong electron-donating or electron-withdrawing character, while others are structures that enhance effective molecular conjugation. These groups can modify the typical properties of a molecule and act to amplify or modulate its optical properties. The objective of this work is to understand the influence of these peripheral groups on the linear and nonlinear properties, particularly in relation to 2PA. For this purpose, various spectroscopic techniques were employed to elucidate fundamental aspects of the compounds. The Z-scan technique was used to determine the spectrally resolved 2PA cross-section for all samples. In addition, quantum chemical calculations were performed using density functional theory, including time-dependent calculations, to contribute to the interpretation of the experimental data. By employing these techniques, it was observed that the effective increase in molecular conjugation, provided by the naphthalene substituent, results in an approximately 7-fold increase in 2PA. This behavior was also observed when groups with a strong electron-

withdrawing or electron-donating character were added to the core of imidazo[1,2-*a*]pyridine. These results suggest that significant nonlinear optical responses ( $\sigma_{2PA} \approx 20 \text{ GM}$ ) can be achieved in less conjugated structures, provided that these structures possess strong electron-withdrawing or electron-donating groups appropriately positioned. Thus, an understanding of the influence of different peripheral groups on the optical properties of the studied compounds was obtained. It is expected that this investigation can contribute to the understanding of new materials, particularly molecules derived from imidazo[1,2-*a*]pyridine, aiming to enhance their optical properties for various applications.

**Keywords:** Organic compounds. Imidazo[1,2-*a*]pyridine derivatives. Photophysical properties. Two-photon absorption.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Estrutura química das bases análogas imidazopirídínicas: a) imidazo[1,2-*a*]piridina, b) imidazo[4,5-*c*]piridina, c) imidazo[4,5-*b*]piridina e d) imidazo[1,5-*a*]piridina. 21
- Figura 2** – Diagrama de energia ilustrando uma transição entre níveis de energia induzida por a) absorção de um fóton e b) absorção de dois fótons. .... 30
- Figura 3** – Processo de fluorescência por absorção de um e dois fótons em um meio absorvente. (a) Meio com baixa absorção e (b) meio com alta absorção. .... 33
- Figura 4** – Variação da função  $f(\omega, t)$  em função do tempo  $t$ . Observa-se que, à medida que o  $t \rightarrow \infty$ ,  $f(\omega, t)$  converge para a delta de Dirac. No inset, é mostrado que o pico da função  $f(\omega, t)$  aumenta proporcionalmente ao quadrado do tempo  $t$ . .... 37
- Figura 5** – (a) Estrutura química do etileno, em que os elétrons da camada de valência ( $2s^1 2p^3$ ) do átomo de carbono formam os orbitais híbridos  $sp^2$ . (b) O plano molecular é formado por ligações  $\sigma$  dos orbitais hibridizados  $sp^2$ . (c) A ligação  $\pi$  resultante dos orbitais  $p_z$  forma uma nuvem de elétrons acima e abaixo do plano molecular. .... 45
- Figura 6** – Nuvens de elétrons  $\pi$  delocalizados (marcados em cinza) em um corante de cianina visto de a) acima do plano molecular e b) de lado. .... 46
- Figura 7** – Estrutura molecular dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina. Os grupos periféricos em vermelho e azul indicam caráter retirador e doador de elétrons, respectivamente. O grupo em verde representa uma estrutura conjugada (naftaleno). A força de retirada ou doação de elétrons é descrita pela constante de Hammett ( $\sigma_p$ ), que é uma medida da capacidade de um grupo químico em influenciar a polaridade de uma molécula. .... 48
- Figura 8** – Representação esquemática do aparato experimental utilizado para determinar o tempo de vida de fluorescência. .... 52
- Figura 9** – Espectro de absorção experimental e teórico de um fóton. a) Os círculos coloridos representam as forças de oscilador obtidas por meio dos cálculos TD-DFT. As bandas eletrônicas em rosa, vermelho e azul foram obtidas pela sobreposição das transições eletrônicas correspondentes. b) As linhas verticais rosa, vermelho e azul representam as forças de oscilador efetivas obtidas ao integrar essas bandas eletrônicas efetivas. .... 57
- Figura 10** – Representação esquemática de um feixe laser Gaussiano. Em a) é mostrado a variação da cintura do feixe em relação ao eixo- $z$  de propagação, b) dependência

da intensidade em função da posição $z$ e c) representação simplificada da técnica de varredura-Z absorptiva. ....	58
<b>Figura 11</b> – Representação esquemática da configuração experimental da técnica de varredura-Z absorptiva. ....	63
<b>Figura 12</b> – Espectros de emissão de fluorescência (linha vermelha) e absorção de um-fóton, experimental (linha preta) e teórico (linha cinza), dos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. Os valores correspondem aos máximos das bandas de absorção e emissão. ....	66
<b>Figura 13</b> – Mapa de fluorescência das moléculas <b>IPCNP</b> e <b>IPOCH<sub>3</sub>P</b> em relação ao comprimento de onda de excitação, evidenciando a independência da posição espectral de emissão em relação à excitação. ....	69
<b>Figura 14</b> – Orbitais moleculares de fronteira (HOMO/LUMO) dos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina obtidos através de cálculo TD-PCM-B3LYP/6-311G++(d,p) em meio DMSO. ....	71
<b>Figura 15</b> – Espectro da anisotropia de fluorescência (linha azul) para os derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. ....	73
<b>Figura 16</b> – Espectro de fluorescência das amostras padrões (Ref <sub>1</sub> , Ref <sub>2</sub> e Ref <sub>3</sub> são o estilbeno, 8i e 8g, respectivamente) e dos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. ....	75
<b>Figura 17</b> – Curva experimental do sinal de fluorescência resolvido no tempo normalizado (círculos pretos) e ajuste de convolução (linhas vermelhas) para todas as amostras de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina em DMSO. Os quadrados azuis são os sinais de referência (IRF). ....	76
<b>Figura 18</b> – Decomposição gaussiana dos espectros de absorção de um-fóton dos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. As linhas verdes são as decomposições gaussianas e as vermelhas o resultado da sobreposição dessas curvas. ....	78
<b>Figura 19</b> – Espectros de absorção linear e fluorescência dos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina, diluídos em diferentes solventes. ....	80
<b>Figura 20</b> – Variação do Stokes shift em função da polaridade de Lippert-Mataga (círculos pretos) e os correspondentes ajustes lineares (linhas vermelhas) para determinar o valor de $\Delta\nu/\Delta F$ . ....	81
<b>Figura 21</b> – Curvas típicas de varredura-Z absorptiva para diferentes comprimentos de feixe laser. Os círculos representam as curvas experimentais e as linhas sólidas representam a curva teórica obtida pelo ajuste da Eq. (86). ....	82

**Figura 22** – Espectro de seção de choque de A2F (círculos pretos), ajuste SOES (linhas vermelhas) e A1F (linhas pretas tracejadas) obtidas para os derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina..... 83





## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Fórmula química e massa molecular dos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina.....	49
<b>Tabela 2</b> – Propriedades dos solventes orgânicos utilizados para medidas de solvatocromismo, como índice de refração, constantes dielétricas e função de polaridade de Lippert-Mataga, respectivamente.....	54
<b>Tabela 3</b> – Forças de oscilador efetivas e seus respectivos comprimentos de onda de transição, obtidos teoricamente, para os derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. ....	68
<b>Tabela 4</b> – <i>Stokes shift</i> dos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. ....	69
<b>Tabela 5</b> – <i>Gap</i> de energia HOMO/LUMO de todas as amostras de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. ....	72
<b>Tabela 6</b> – Valor de anisotropia de fluorescência na região do plateau e o ângulo entre o momento de dipolo de absorção ( $\mu_{01}$ ) e emissão. ....	74
<b>Tabela 7</b> – Eficiência quântica de fluorescência, tempo de vida de fluorescência e taxa de decaimento radiativo e não-radiativo dos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. ....	75
<b>Tabela 8</b> – Momentos de dipolo de transição do estado fundamental para o <i>i</i> -ésimo estado excitado ( $\mu_{0i}$ , para $i = 1, 2$ e $3$ ) dos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. $\mu_{01T}$ são os resultados teóricos. ....	79
<b>Tabela 9</b> – Propriedades dipolares dos compostos derivados de imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina. ....	81
<b>Tabela 10</b> – Valores de largura de linha ( $G_{0n}$ ) utilizados no ajuste SOES e propriedades dipolares ( $\Delta\mu_{03}$ e $\mu_{13}$ ) determinadas pelo modelo.....	86



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1	Imidazo[1,2- <i>a</i> ]piridina.....	20
1.2	Proposta da Dissertação .....	22
<b>2</b>	<b>ASPECTOS FUNDAMENTAIS .....</b>	<b>23</b>
2.1	Óptica não linear.....	23
2.2	Relação entre $\chi^{(3)}$ e o coeficiente de A2F .....	26
2.3	Absorção de dois fótons.....	30
2.4	Teoria da A2F .....	33
2.4.1	Absorção de um fóton (A1F) .....	36
2.4.2	Absorção de dois fótons (A2F).....	40
2.4.3	Regra de seleção.....	43
2.5	Não linearidade em compostos orgânicos.....	44
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
3.1	Compostos.....	47
3.2	Medidas ópticas lineares .....	49
3.3	Cálculos de química quântica .....	55
3.4	Medidas ópticas não lineares .....	57
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>65</b>
4.1	Absorção de um fóton e emissão de fluorescência .....	65
4.2	Orbitais moleculares de fronteira (OMF).....	69
4.3	Anisotropia de fluorescência .....	72
4.4	Eficiência quântica de fluorescência e tempo de vida de fluorescência .....	74
4.5	Propriedades dipolares .....	77
4.6	Absorção de dois fótons .....	82
4.7	Modelo SOES .....	85

<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>89</b>
	<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>101</b>
	<b>Trabalhos publicados .....</b>	<b>101</b>
	<b>Resumos publicados em anais de congressos.....</b>	<b>101</b>
	<b>Eventos Internacionais.....</b>	<b>102</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos eventos mais significativos do início do século XX foi o estabelecimento da teoria quântica da radiação, da matéria e da interação fundamental entre elas.<sup>1</sup> Esse marco possibilitou o desenvolvimento de uma das áreas mais interdisciplinares da física: a espectroscopia óptica.<sup>2-3</sup> O avanço nessa área tem permitido a caracterização e compreensão das propriedades ópticas dos materiais, fornecendo informações valiosas tanto do ponto de vista da física fundamental quanto aplicada. Além disso, a invenção do laser em 1960 impulsionou ainda mais a área, viabilizando a geração de fontes luminosas com alto fluxo de fótons.<sup>4-5</sup> Os lasers têm a capacidade de gerar campos eletromagnéticos com amplitude comparável à amplitude do campo de interação interatômica. Essa interação intensa entre a luz e a matéria em condições especiais pode levar à ocorrência de fenômenos não usuais, como a geração de segundo harmônico e a absorção de dois fótons (A2F).<sup>6-7</sup> Esses fenômenos são conhecidos como efeitos ópticos não lineares e têm sido observados em alguns materiais quando expostos à luz de alta intensidade.<sup>6-7</sup> A observação desses novos fenômenos ópticos, impulsionada pela criação do laser, dividiu a espectroscopia óptica em duas áreas distintas: a espectroscopia linear e a espectroscopia não linear.<sup>8</sup> Essa segunda área, investiga os efeitos resultantes de interações intensas, onde a resposta óptica não segue uma relação linear com a intensidade da luz incidente.<sup>6,8-9</sup> Essa distinção permite explorar uma miríade de propriedades e fenômenos ópticos, abrindo caminho para aplicações inovadoras em diversas áreas da ciência e tecnologia.

Um dos pilares fundamentais da óptica não linear foi estabelecido em 1931 na tese de doutorado de Maria Göppert-Mayer, realizada na Universidade de Göttingen, sob a supervisão de Max Born.<sup>1,10-11</sup> Em sua tese, ela derivou a probabilidade de ocorrência de uma transição eletrônica devido à absorção simultânea de dois fótons.<sup>11</sup> No entanto, a confirmação experimental desse trabalho só ocorreu em 1961, quando Kaiser e Garret observaram o sinal de emissão de fluorescência em uma amostra de cristal de  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  induzida pela A2F com comprimento de onda de 694,3 nm.<sup>12</sup> Um ano depois, em 1962, o efeito foi replicado por Abella, utilizando o vapor de césio como amostra.<sup>13</sup> Desde então, a pesquisa envolvendo A2F tem se desenvolvido em ritmo acelerado e ganhado força devido às inúmeras aplicações nos campos de microfabricação,<sup>14-15</sup> fotopolimerização induzida por A2F,<sup>10,16</sup> microscopia de fluorescência excitada por A2F<sup>17-18</sup> e terapia fotodinâmica.<sup>18-19</sup> Grande parte desse sucesso nas pesquisas envolvendo A2F se deve ao avanço na síntese e na arquitetura de novos materiais com propriedades ópticas distintas.

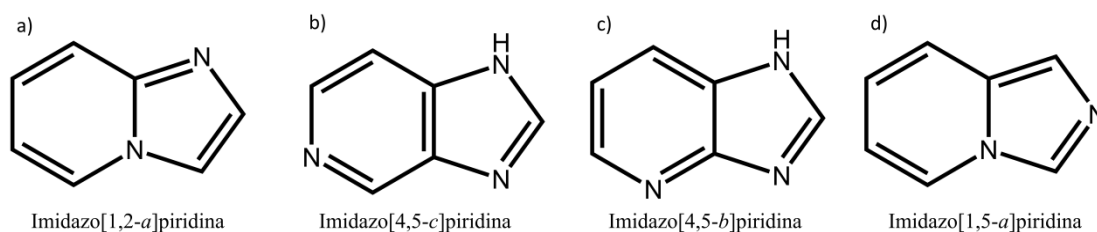
Atualmente, moléculas orgânicas com sistemas  $\pi$ -conjugados despertam grande interesse para aplicações que envolvem A2F.<sup>1,20-21</sup> Graças aos notáveis avanços na engenharia molecular, foi possível sintetizar compostos orgânicos por meio de rotas de síntese mais acessíveis, resultando em estruturas bem definidas, características únicas e propriedades fotofísicas ajustáveis para atender a fins específicos.<sup>22-23</sup> Nessas moléculas conjugadas, a resposta não linear está associada ao comportamento delocalizado dos elétrons  $\pi$ , cuja distribuição é altamente deformável na presença de campos eletromagnéticos.<sup>2,25</sup> Essa característica resulta em uma grande polarizabilidade e, conseqüentemente, aumenta a ocorrência do processo de A2F.<sup>24</sup>

Infelizmente, ainda assim, muitas moléculas orgânicas apresentam respostas de A2F relativamente pequenas, ou seja, suas seções de choque de A2F ( $\sigma_{A2F}$ ) são baixas. Para superar essa dificuldade e intensificar as respostas não lineares, foram propostos alguns *designs* moleculares.<sup>1,20-21,26</sup> Uma dessas estratégias consiste em aumentar a conjugação efetiva da estrutura principal.<sup>27</sup> Essa abordagem tem se mostrado muito eficiente, uma vez que  $\sigma_{A2F}$  aumenta consideravelmente com o número de elétrons  $\pi$ .<sup>27-28</sup> No entanto, ao considerar apenas o tamanho efetivo da conjugação molecular como parâmetro, moléculas menos conjugadas estarão sempre em desvantagem em relação às mais conjugadas.<sup>21</sup> Com isso em mente, foi proposta outra estratégia, que consiste em definir uma estrutura principal, chamada *core*, e adicionar estruturas periféricas capazes de doar ou retirar elétrons.<sup>20-21</sup> Essa abordagem tem se mostrado muito eficiente, podendo alcançar boas respostas ópticas não lineares, dependendo do tipo e da posição dos substituintes laterais.<sup>29-31</sup> Atualmente, os estudos têm voltado sua atenção para a obtenção de compostos com grandes  $\sigma_{A2F}$  com finalidade de alcançar aplicações específicas. No entanto, a adoção de diferentes estratégias de arquitetura moleculares, envolve um compromisso entre alcançar propriedades desejáveis ao custo de aumentar também efeitos indesejáveis, por exemplo extinção da fluorescência. Nesse sentido, faz-se necessário estudos que investiguem esse compromisso em diferentes *designs* moleculares empregando novos compostos orgânicos.

## 1.1 Imidazo[1,2-*a*]piridina

Entre os diversos compostos orgânicos, os derivados de imidazopiridina são estruturas privilegiadas e têm recebido grande atenção nos últimos anos devido às suas inúmeras aplicações em diferentes áreas da ciência e tecnologia.<sup>32-35</sup> Isso se deve à estrutura química rígida e estável desses compostos, além de permitirem a adição de estruturas periféricas capazes

de sintonizar propriedades ópticas desejáveis.<sup>36-39</sup> A imidazopirina é um composto heterocíclico fundido com nitrogênio, formado pela fusão dos anéis imidazol e pirazina.<sup>40</sup> Além disso, existem quatro bases análogas da estrutura imidazopiridínica<sup>41</sup>, conforme pode ser visto na **Figura 1**.



**Figura 1** – Estrutura química das bases análogas imidazopiridínicas: a) imidazo[1,2-*a*]piridina, b) imidazo[4,5-*c*]piridina, c) imidazo[4,5-*b*]piridina e d) imidazo[1,5-*a*]piridina.

Fonte: Elaborada pelo autor

Entre os quatro isômeros, a imidazo[1,2-*a*]piridina (IP), que contém 10 elétrons  $\pi$ <sup>35</sup>, é a mais comum devido à sua ampla variedade de aplicações biológicas e excelentes propriedades emissivas ( $\phi_{fl} \sim 47\%$ ).<sup>42-46</sup> Essa estrutura principal desempenha um papel fundamental em vários medicamentos farmacêuticos comercializados de destaque, como o *Zolpidem* e o *Alpidem*, reconhecidos mundialmente no tratamento de insônia e distúrbios do sono associados.<sup>33</sup> Esse composto também apresenta diversas aplicações biológicas, como atividade antiviral, antimicrobiana, antibacteriana, anti-inflamatória, antidepressiva e fungicida.<sup>37,47-48</sup> Além disso, devido à sua boa propriedade emissiva, a IP tem sido utilizada em outras áreas, como sondas fluorescentes,<sup>35</sup> diodos orgânicos emissores de luz (OLED)<sup>49</sup> e materiais fotoeletrônicos.<sup>50</sup> Outra característica de grande interesse da IP é o seu isomerismo com a purina, uma das bases nitrogenadas naturais dos ácidos nucleicos (DNA e RNA). Essa propriedade, combinada com a excelente capacidade de fluorescência da imidazo[1,2-*a*]piridina, a torna altamente relevante para aplicações que envolvem microscopia por A2F.

Apesar das vastas aplicações da imidazo[1,2-*a*]piridina em diferentes áreas, existe uma carência de estudos sistemáticos que investiguem suas propriedades ópticas, especialmente no que se refere às propriedades ópticas não lineares. Para avançar no entendimento dessas características e explorar o potencial dessa classe de compostos em dispositivos ópticos, é necessário compreender melhor tais propriedades e como elas podem ser aprimoradas por meio da introdução de grupos periféricos.

## 1.2 Proposta da Dissertação

Este trabalho investiga as propriedades ópticas lineares e não lineares de dois *designs* moleculares. A dissertação apresenta um estudo comparativo entre sete compostos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina, que possuem diferentes grupos periféricos doadores ou retiradores de elétrons, e um composto com maior conjugação efetiva. Existe uma lacuna na literatura em relação às propriedades fotofísicas dessa classe de compostos. Considerando os potenciais aplicações desses compostos, torna-se indispensável realizar estudos que investiguem tais propriedades, a fim de explorar plenamente o seu potencial como marcador fluorescente, por exemplo. O objetivo deste trabalho é preencher parte dessa lacuna, determinando as bandas de absorção de um fóton, a região espectral de emissão de fluorescência, a anisotropia de fluorescência, o tempo de vida de fluorescência, a eficiência quântica de fluorescência e o momento de dipolo de transição e permanente. Essas caracterizações se referem às propriedades fotofísicas lineares das amostras estudadas. Além disso, a seção de choque de absorção de dois fótons (propriedade fotofísicas não linear) foi determinada por meio da técnica de varredura-Z absorptiva resolvida espectralmente. Com as propriedades fotofísicas obtidas, foi possível utilizar o modelo fenomenológico *Sum-Over-Essential-States*. Por fim, foram realizados cálculos de química quântica utilizando a teoria do funcional da densidade, a fim de contribuir para a interpretação dos dados experimentais.

Dito isso, a dissertação é organizada da seguinte forma: após este capítulo de Introdução, o capítulo 2 apresenta os aspectos teóricos essenciais para este trabalho, começando com uma discussão sobre a origem dos efeitos não lineares, com ênfase no processo de absorção de dois fótons. Também é realizado um tratamento semiclássico da interação luz-matéria, além de abordar as respostas não lineares ópticas de moléculas orgânicas. No capítulo 3 são apresentadas todas as técnicas e metodologias utilizadas neste estudo, desde as técnicas lineares até a técnica de Varredura-Z de abertura aberta. O capítulo 4 é dedicado à apresentação e discussão dos resultados experimentais e teóricos obtidos para os sete derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina. Por fim, o capítulo 5 conclui os resultados e encerra a dissertação.



## 2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os aspectos teóricos envolvidos neste trabalho, com o objetivo de elucidar a origem dos fenômenos explorados. Inicialmente, será apresentado como os fenômenos ópticos não lineares se originam, com ênfase no processo de absorção de dois fótons. Em seguida, será realizada uma descrição semiclássica da interação da luz com a matéria, utilizando a teoria da perturbação dependente do tempo para determinar a expressão que descreve a seção de choque de absorção de dois fótons. Com isso, será apresentado o modelo *Sum-Over-Essential-States*, que permite descrever o processo de absorção de dois fótons utilizando somente os estados essenciais. Por fim, será descrito a origem dos efeitos ópticos não lineares em compostos orgânicos com sistemas  $\pi$ -conjugados.

### 2.1 Óptica não linear

De forma geral, um sistema material pode ser descrito de maneira simples como uma coleção de cargas positivas (núcleo) e negativas (nuvem eletrônica) ligadas com uma certa “elasticidade”. Quando a radiação eletromagnética interage com esse sistema, ela induz um movimento oscilatório nos elétrons e no núcleo.<sup>6,51</sup> Como o núcleo é milhares de vezes mais massivo que os elétrons, seu movimento pode ser ignorado em comparação ao movimento da nuvem eletrônica. Portanto, nesta aproximação, somente a densidade eletrônica é distorcida na presença do campo óptico. O resultado dessa interação é a indução de uma coleção de momentos de dipolo elétrico ou a reorientação dos já existentes. Em outras palavras, o efeito da luz em um sistema material é a indução de uma polarização  $\vec{P}(t)$ .<sup>6</sup>

Para melhor compreender o papel da polarização, é interessante analisar o modelo clássico de Drude-Lorentz,<sup>52-53</sup> que trata da interação da luz com um sistema atômico. Nessa abordagem, considera-se o núcleo imóvel e o elétron ligado harmonicamente a ele. Além disso, supõe-se que o elétron sofre ação de uma força de fricção proporcional à sua velocidade e que responde à incidência de um campo elétrico  $\vec{E}(t)$  oscilando na frequência  $\omega$ :

$$\ddot{\vec{r}}(t) + \gamma\dot{\vec{r}}(t) + \omega_0^2\vec{r}(t) = -\frac{e}{m}\vec{E}(t). \quad (1)$$

Nessa equação,  $\vec{r}(t)$  representa o deslocamento do elétron em torno da posição de equilíbrio,  $\gamma$  está associado à perda de energia do elétron,  $\omega_0$  é a frequência natural de oscilação do sistema,

$e$  e  $m$  são a carga e massa do elétron, respectivamente. A Eq. (1) descreve o movimento do elétron como um oscilador harmônico amortecido e forçado pelo campo elétrico  $\vec{E}(t)$ . A harmonicidade do movimento é proporcionada por uma força de restauração linear associada ao potencial de interação atômico de Coulomb, descrita pelo terceiro termo no lado esquerdo da Eq. (1).<sup>9</sup> No entanto, essa condição é válida apenas para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio, correspondente ao caso em que o campo elétrico da luz incidente é ordens de grandeza menor que o campo interatômico ( $\sim 10^{11} \frac{V}{m}$ ).<sup>6,9</sup>

O deslocamento do elétron de sua posição de equilíbrio  $\vec{r}(t)$ , induzido pela incidência do campo elétrico  $\vec{E}(t)$ , produz um momento de dipolo variável no tempo  $\vec{\mu}(t) = -e\vec{r}(t)$ . No caso de um meio material constituído de  $N_0$  dipolos elétricos por unidade de volume, o que se têm é uma polarização induzida  $\vec{P}(t) = -N_0 e\vec{r}(t)$ .<sup>6</sup> Como resultado da Eq. (1), a polarização  $\vec{P}(t)$  do meio apresenta uma relação linear com o campo elétrico expressa pela equação

$$\vec{P}^{(1)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t), \quad (2)$$

onde  $\epsilon_0$  representa a permissividade elétrica do vácuo e  $\chi^{(1)}$  é a suscetibilidade linear do material. Os fenômenos que podem ser descritos pela Eq. (2) são definidos como fenômenos ópticos lineares, por exemplo a refração e a absorção de um fóton (A1F).<sup>6</sup>

Geralmente, a dependência linear de uma grandeza física em relação a outra é uma aproximação válida apenas para condições bastantes específicas. A linearidade entre a polarização e o campo elétrico da luz, expressa pela Eq. (2), é uma abordagem adequada para a interação do meio material com luz de baixa intensidade, o que resulta em pequenos deslocamentos dos elétrons de suas posições de equilíbrio.<sup>6</sup> Quando a amplitude do campo elétrico da luz se torna comparável ao campo interatômico, o modelo clássico de Drude-Lorentz não é mais válido.<sup>7</sup> Nesse caso, os elétrons são deslocados de suas posições de equilíbrio e a força de restauração do sistema deixa de ser linear em relação ao deslocamento  $\vec{r}(t)$ . Isso resulta em um movimento anarmônico.<sup>6</sup> Portanto, sob luz de alta intensidade, a polarização induzida no meio responde de maneira não linear em relação ao campo elétrico. Nesse caso, a polarização total  $\vec{P}(t)$  é expressa como uma expansão em série de Taylor do campo elétrico  $\vec{E}(t)$ :<sup>7</sup>

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots]. \quad (3)$$

Nessa equação,  $\chi^{(1)}$  é a suscetibilidade linear definida anteriormente, enquanto  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são conhecidas como suscetibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. Assim como mencionado para a Eq. (2), os fenômenos ópticos descritos pelos termos de polarização dependente de ordem superior com o campo elétrico,  $\chi^{(2)}E^2$  e  $\chi^{(3)}E^3$ , são denominados fenômenos ópticos não lineares.<sup>6-8</sup> Essas suscetibilidades são quantidades complexas e são representadas por tensores de segundo ( $3^2$ - elementos), terceiro ( $3^3$ - elementos) e quarto ( $3^4$ - elementos) *rank*:  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$ .<sup>8</sup> A convergência da série de Taylor implica que um termo de determinada ordem seja menor que o termo anterior, ou seja,  $\chi^{(m+1)} < \chi^{(m)}$ , o que impõe a predominância do termo linear  $\chi^{(1)}$ .<sup>9,54</sup>

A interação não linear entre a luz incidente e o meio material é conhecida por acessar novas propriedades ópticas do material, bem como por ter a capacidade de modificar as propriedades do sinal óptico incidente. Processos de segunda ordem (ou seja, aqueles governados por  $\chi^{(2)}$ ) são exemplos principais deste último, onde novos processos são criados, incluindo geração de segundo harmônico, geração de soma de frequência, geração de diferença de frequência e amplificação óptica paramétrica.<sup>6-8</sup> Alguns dos processos de terceira ordem, governados por  $\chi^{(3)}$ , são conhecidos por alterar as propriedades ópticas do meio. Ao contrário dos processos relacionados com a polarização de primeira ordem  $\chi^{(1)}$ , onde a absorção e a refração são independentes da intensidade, a polarização de terceira ordem confere uma alteração nos valores efetivos dessas quantidades proporcional à intensidade  $I$  da luz incidente.<sup>8,55-56</sup> Em particular, o coeficiente de absorção  $\alpha$  do material passa a ser expresso por<sup>57</sup>

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I, \quad (4)$$

onde  $\alpha_0$  representa o coeficiente de absorção de um fóton e  $\alpha_2$  representa o coeficiente de absorção de dois fótons, relacionado à parte imaginária de  $\chi^{(3)}$ .<sup>57</sup> A parte dependente da intensidade na Eq. (4) está relacionada a eventos de absorção virtualmente simultânea de dois fótons, fenômenos que serão discutidos com mais detalhes adiante.<sup>56</sup> Portanto, isso mostra que o processo de A2F está relacionado à suscetibilidade de terceira ordem.

A formulação da óptica não linear a partir da interação de uma onda eletromagnética com um meio macroscópico, onde as propriedades do meio são contabilizadas por suscetibilidades elétricas, é a apresentação mais usual. No entanto, as discussões realizadas aqui para a polarização  $\vec{P}(t)$  não implicam em perda de generalidade, uma vez que o caso microscópico pode ser formulado de maneira análoga.<sup>58-59</sup> Nesse sentido, o momento de dipolo

molecular  $\vec{\mu}(t)$  também pode ser expandido em uma série de Taylor em relação à  $\vec{E}(t)$ , a fim de obter correções para a interação de uma molécula com um campo elétrico intenso.<sup>25,60</sup> Assim, pode-se escrever

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_0 + \alpha \cdot \vec{E} + \beta : \vec{E}\vec{E} + \gamma : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots, \quad (5)$$

onde  $\vec{\mu}_0$  representa o momento de dipolo permanente,  $\alpha$  a polarizabilidade,  $\beta$  a segunda polarizabilidade e  $\gamma$  a terceira polarizabilidade.  $\beta$  e  $\gamma$  são algumas vezes chamados de primeira e segunda hiperpolarizabilidade. Aqui, neste caso, as propriedades do sistema molecular são contabilizadas pelas polarizabilidades.

## 2.2 Relação entre $\chi^{(3)}$ e o coeficiente de A2F

Foi mencionado na seção anterior que o coeficiente de absorção de dois fótons  $\alpha_2$  está diretamente relacionado à suscetibilidade de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ , em particular à sua parte imaginária. No entanto, essa relação não está completamente clara. Nesta seção, será apresentada explicitamente a relação entre  $\chi^{(3)}$  e  $\alpha_2$ .

Considere um caso simples no qual um campo elétrico monocromático  $E(t)$ , oscilando com frequência  $\omega$ , é expresso pela equação

$$E(t) = E_0 [e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}], \quad (6)$$

onde  $E_0$  é a amplitude da onda. A interação desse campo com um meio óptico não linear pode ser descrito pela polarização (3). Substituindo a Eq. (6) na Eq. (3), obtém-se

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} E_0^2] E(t). \quad (7)$$

Embora a interação do campo elétrico (6) com o meio não linear possa produzir diferentes efeitos, como a geração de terceiro harmônico, a Eq. (7) expressa apenas a componente da polarização que afeta a propagação do feixe no meio.<sup>55</sup> Além disso, foi assumido que o meio material apresenta simetria de inversão, ou seja, é um meio centrossimétrico. Nesse caso, a suscetibilidade de segunda ordem é nula.<sup>7</sup>

Para determinar a relação entre a parte imaginária da suscetibilidade de terceira ordem e o coeficiente de absorção de dois fótons, é necessário utilizar as quantidades complexas do índice de refração  $\tilde{n}$  e da permissividade elétrica  $\tilde{\epsilon}$ . Primeiro, é conveniente definir o termo entre colchetes na Eq. (7) como uma suscetibilidade efetiva  $\chi$ :

$$\chi = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}E_0^2. \quad (8)$$

Desta forma,

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \chi} = n + ik \quad (9)$$

e

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_{Re} + i\epsilon_{Im}, \quad (10)$$

onde  $n$  é o índice de refração do material e  $k$  é o coeficiente de extinção, que está diretamente relacionado ao coeficiente de absorção. As partes real e imaginária da permissividade elétrica podem ser expressas em termos de  $n$  e  $k$  da seguinte maneira

$$\epsilon_{Re} = \epsilon_0(n^2 - k^2) \quad (11a)$$

$$\epsilon_{Im} = 2\epsilon_0nk. \quad (11b)$$

Essas são as equações necessárias para determinar a variação no coeficiente de absorção devido à resposta não linear de terceira ordem da polarização. A partir das Eqs. (9) e (8), a permissividade dielétrica pode ser expressa da seguinte forma:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_0(1 + \chi) = \tilde{\epsilon}^{(1)} + \Delta\epsilon, \quad (12)$$

onde  $\tilde{\epsilon}^{(1)} = \epsilon_0(1 + \chi^{(1)})$  é a componente linear da permissividade dielétrica e  $\Delta\epsilon = 3\epsilon_0\chi^{(3)}E_0^2$  é a contribuição não linear devido a polarização de terceira ordem. No entanto, apenas a componente imaginária da Eq. (12) é relevante aqui, de modo que pode se escrever

$$\epsilon_{Im} = \epsilon_{Im}^{(1)} + \Delta\epsilon_{Im}, \quad (13)$$

onde

$$\Delta\epsilon_{Im} = \frac{3I}{2n_0c} \text{Im}\{\chi^{(3)}\}. \quad (14)$$

Nessa equação,  $I = 2\epsilon_0 n_0 c E_0^2$  representa a intensidade do feixe incidente.

Como mencionado na seção anterior, um processo não linear de terceira ordem induz no material uma absorção e refração dependentes da intensidade. Esse efeito pode ser contabilizado pelas expressões<sup>57</sup>

$$n = n_0 + n_2 I \quad (15)$$

e

$$k = k_0 + k_2 I, \quad (16)$$

sendo  $n_0$  e  $k_0$  o índice de refração e o coeficiente de extinção lineares, respectivamente. Por outro lado,  $n_2$  e  $k_2$  representam o índice de refração e o coeficiente de extinção não lineares, respectivamente. Vale ressaltar que a Eq. (16) é análoga à Eq. (4), com exceção de uma constante de proporcionalidade. Desta forma, substituindo as Eqs. (15) e (16) na Eq. (11b), obtém-se:

$$\epsilon_{Im} = 2\epsilon_0 [k_0 n_0 + (k_0 n_2 I + n_0 k_2 I) + n_2 k_2 I^2]. \quad (17)$$

Como  $k_2 I \ll k_0$  e  $n_2 I \ll n_0$ , pode-se assumir que o último termo da Eq. (17) é desprezível.<sup>57</sup> Então, a Eq. (17) é simplificada para

$$\epsilon_{Im} = 2\epsilon_0 [k_0 n_0 + (k_0 n_2 + n_0 k_2) I]. \quad (18)$$

Comparando a Eq. (18) às Eqs. (13) e (14) termo a termo, e agrupando as mesmas potências de  $I$ , tem-se que

$$2\epsilon_0(k_0 n_2 + n_0 k_2) = \frac{3}{2n_0 c} \text{Im}\{\chi^{(3)}\}. \quad (19)$$

Rearranjando os termos,

$$\text{Im}\{\chi^{(3)}\} = \frac{4\epsilon_0 n_0 c}{3} (k_0 n_2 + n_0 k_2). \quad (20)$$

Supondo que as transições por absorção de um único fóton são negligenciáveis,  $k_0 \approx 0$ . Essa suposição é justificável no caso em que a energia das transições eletrônicas é maior que a energia de apenas um único fóton. Além disso, pode se mostrar que  $k_2 = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha_2$ .<sup>57</sup> Dessa forma, a Eq. (20) se reduz a

$$\alpha_2 = \frac{3\pi}{\epsilon_0 n_0^2 c} \frac{\text{Im}\{\chi^{(3)}\}}{\lambda} \quad (21)$$

Portanto, observa-se que o coeficiente de absorção de dois fótons  $\alpha_2$  está intimamente relacionado à componente imaginária da suscetibilidade elétrica de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ , conforme se queria demonstrar.

A forma mais usual de quantificar a absorção é por meio da seção de choque, que possui unidade de área, pois é uma grandeza puramente molecular. A seção de choque de absorção  $\sigma$  pode ser definida como a probabilidade de a radiação incidente induzir uma transição no sistema molecular.<sup>1</sup> No regime linear,  $\sigma$  é uma constante. Para processos não lineares de terceira ordem,  $\sigma$  terá uma componente proporcional à intensidade da luz incidente.<sup>1,61</sup> Portanto, para obter essa relação, basta dividir a Eq. (4) pela densidade volumétrica de moléculas  $N_0$ :

$$\sigma = \frac{\alpha_2}{N_0} I = \left( \frac{\alpha_2}{N_0} h\nu \right) \frac{I}{h\nu}. \quad (22)$$

sendo  $\sigma = \frac{\alpha}{N_0}$ ,  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência do fóton. Nessa equação, foi assumido que o coeficiente de absorção linear  $\alpha_0$  é nulo. Portanto, o termo entre parênteses na Eq. (22) é definido como a seção de choque de absorção de dois fótons  $\sigma_{A2F}$ <sup>58-59</sup>

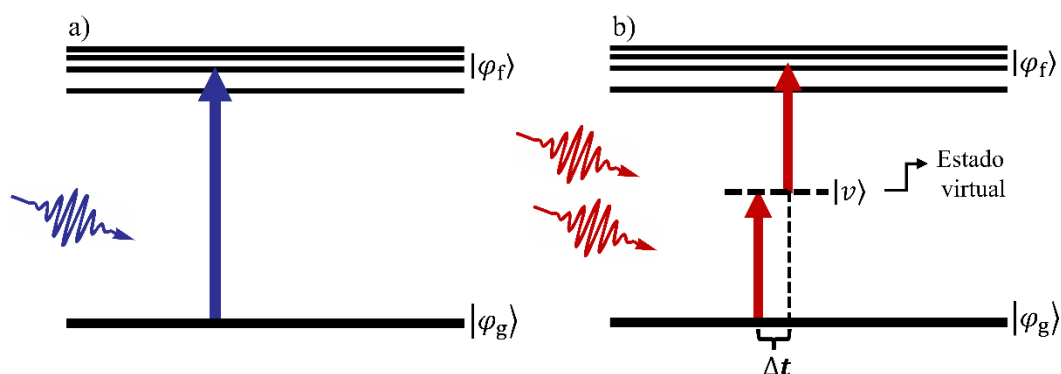
$$\sigma_{A2F} = \frac{\alpha_2}{N_o} h\nu. \quad (23)$$

Normalmente, a seção de choque de absorção de dois fótons é expressa em unidades de Göppert-Mayer ou  $GM$ , onde  $1 GM = 1 \cdot 10^{-50} \frac{cm^4s}{fótons}$ <sup>10,62</sup>. Ao considerar a relação entre  $\sigma_{A2F}$  e  $\alpha_2$  (23), a Eq. (21) pode ser convertida em termos de parâmetros moleculares da seguinte forma:<sup>61</sup>

$$\sigma_{A2F} = \frac{3\pi}{n_o^2 c^2 \epsilon_o h} \frac{(h\nu)^2}{N_o} \text{Im}\{\chi^{(3)}\}. \quad (24)$$

### 2.3 Absorção de dois fótons

A absorção de dois fótons é um processo óptico não linear que ocorre quando átomos ou moléculas absorvem simultaneamente dois fótons, os quais não necessariamente possuem a mesma frequência.<sup>1,62</sup> Nesse processo, o sistema atômico ou molecular é promovido para um estado excitado, e a soma das energias dos fótons envolvidos é equivalente à diferença de energia entre os estados inicial e final da transição.<sup>1,62</sup> Esse fenômeno foi teoricamente previsto por Maria Göppert-Mayer em sua tese de doutorado em 1931.<sup>11</sup> A **Figura 2** ilustra o processo de A1F e A2F. Na **Figura 2a**, ocorre uma transição do estado fundamental para um estado excitado através da absorção de um único fóton, cuja energia é equivalente à energia da transição. Já na **Figura 2b**, essa mesma transição é realizada pela absorção de dois fótons, cada um com metade da energia da transição correspondente.



**Figura 2** – Diagrama de energia ilustrando uma transição entre níveis de energia induzida por a) absorção de um fóton e b) absorção de dois fótons.

Fonte: Elaborada pelo autor



Num processo de A2F nenhum dos dois fótons incidentes possui energia suficiente para completar a transição, exigindo que a chegada dos dois fótons ocorra dentro de um intervalo de tempo  $\Delta t$  finito para que a transição seja concluída.<sup>58</sup> Esse processo pode ser melhor compreendido assumindo a existência de um estado virtual que media a transição eletrônica entre dois estados reais (representados pelas linhas tracejadas na **Figura 2b**).<sup>1,58</sup> É importante ressaltar que esse estado virtual só existe enquanto o campo eletromagnético interage com o sistema molecular e está acessível por um intervalo de tempo extremamente curto ( $\sim 10^{-15}$ s para A2F no visível).<sup>63</sup> Esse tempo é determinado pelas relações de incerteza de Heisenberg,  $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ , em que  $\Delta E$  representa a diferença de energia entre o nível virtual e o próximo nível real do material.<sup>63</sup> Portanto, devido a esse tempo extremamente curto disponível para que o segundo fóton complete o evento, é necessário um fluxo de fótons extremamente alto ( $10^{27} - 10^{24} \frac{\text{fótons}}{\text{cm}^2 \text{s}}$ ) para produzir qualquer probabilidade apreciável de transição.<sup>10,58</sup> Não é por acaso que apenas 30 anos após a primeira descrição teórica, o processo de A2F foi verificado experimentalmente devido à invenção do laser.<sup>10</sup>

Para ilustrar o processo, é interessante observar a escala de tempo envolvida no processo de absorção de dois fótons usando como exemplo a molécula rodamina B, um composto cuja seção de choque de A2F já é bem conhecida.<sup>17,64</sup> Primeiramente, considere-se o caso em que a molécula é excitada pela luz solar. Nesse cenário, uma transição por A1F ocorre a cada 0,1 segundo.<sup>17</sup> Já a mesma transição, mas agora mediada pela A2F, levaria aproximadamente 3 milhões de anos para ocorrer.<sup>17</sup> Utilizando-se como fonte de excitação um laser de femtossegundos pouco focalizado ( $I \approx \text{GW}/\text{cm}^2$ ), a rodamina B irá absorver um par de fótons por meio do processo de A2F a cada 1 microssegundo.<sup>17</sup> Esses dados revelam que o processo de A2F requer condições muito específicas para ocorrer.

Quando a luz se propaga através de um meio material, sua intensidade é atenuada de acordo com a lei de Beer-Lambert.<sup>1,10</sup> Se o feixe for suficientemente intenso para provocar efeitos de A2F, o coeficiente de absorção do material passa a ser descrito pela Eq. (4), de modo que:<sup>1,61</sup>

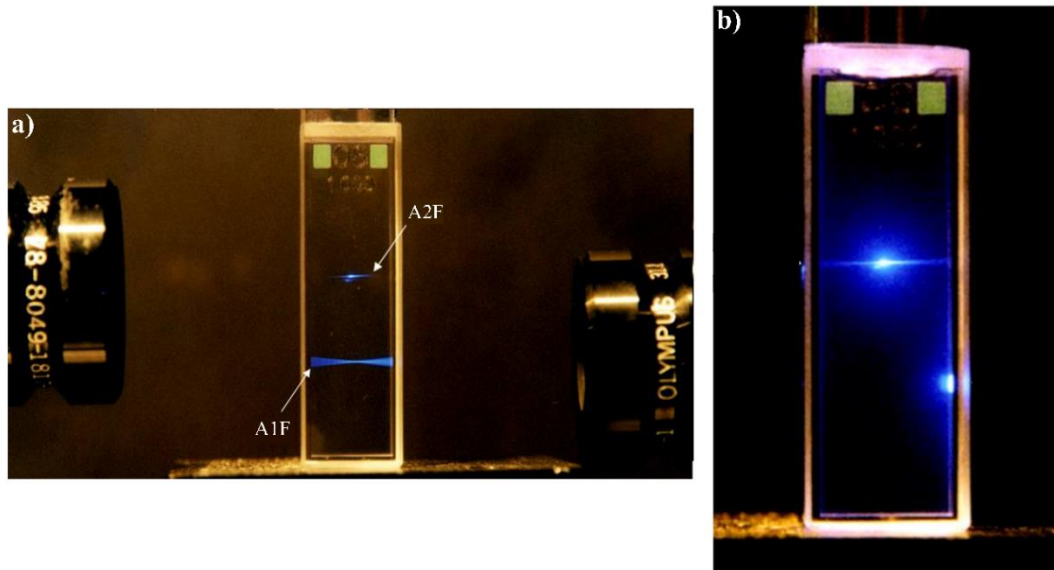
$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I = -\alpha_0 I - \alpha_2 I^2, \quad (25)$$

onde  $I$  é a intensidade do feixe e  $z$  seu caminho óptico. Para simplificar, assume-se que o coeficiente de absorção linear é nulo ( $\alpha_0 \approx 0$ ) para o comprimento de onda do feixe incidente, então a Eq. (4) torna-se

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_2 I^2. \quad (26)$$

Esta equação demonstra que a taxa de atenuação através do processo de A2F varia com o quadrado da intensidade do feixe.<sup>1</sup> Essa dependência quadrática, em conjunto com os valores baixos da seção de choque de A2F, resulta em um alto confinamento espacial ao utilizar um feixe laser focalizado.<sup>59,65</sup> Isso pode ser observado nas imagens apresentadas na **Figura 3**, onde uma amostra é excitada por um feixe laser através de dois processos distintos: absorção de um e dois fótons. Na **Figura 3a**, é possível observar que no regime de A1F, o feixe é absorvido ao longo de todo o percurso, sendo que a intensidade é atenuada de forma exponencial à medida que penetra no meio. Por outro lado, no regime de A2F, a atenuação ocorre apenas no volume focal do laser.

No processo de A2F, a energia do fóton incidente é a metade da energia da transição, o que significa que esse fóton não é capaz de promover a excitação por si só. Portanto, mesmo em um meio altamente absorvente, no regime de A2F, o feixe do laser é absorvido apenas em seu foco, uma vez que em outras regiões a intensidade é insuficiente para o processo de A2F ocorrer.<sup>59,66</sup> Em contraste, no regime de A1F, a absorção causa forte atenuação do feixe ao longo de sua propagação, de tal forma que o feixe penetre pouco na amostra, especialmente em soluções altamente concentradas (veja a **Figura 3b**).<sup>59,66</sup> Essa é uma das características que torna o processo de A2F interessante.



**Figura 3** – Processo de fluorescência por absorção de um e dois fótons em um meio absorvente. (a) Meio com baixa absorção e (b) meio com alta absorção.  
Fonte: Adaptada de BÉDAS apud PACHER<sup>59</sup>

## 2.4 Teoria da A2F

Para determinar a seção de choque de A2F, será adotado um tratamento semiclássico da interação entre a luz e um sistema molecular. Nessa abordagem, considera-se a luz como uma onda eletromagnética clássica e o sistema molecular como uma entidade quântica.<sup>1,62</sup> Nesse contexto, o hamiltoniano simplificado que governa essa interação é expresso como<sup>67</sup>

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (27)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o hamiltoniano que representa a molécula livre, ou seja, sem perturbações externas, e  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  é o termo que descreve a transferência de momento da onda para a molécula.<sup>67</sup> O hamiltoniano não perturbado pode ser decomposto em um conjunto de autoestados  $|\varphi_n\rangle$  e autovalores  $E_n$  representados por

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle \quad (28a)$$

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad (28b)$$

onde  $\delta_{mn}$  representa o delta de Kronecker. Já a onda eletromagnética será tratada como uma onda plana monocromática oscilando na frequência  $\omega$ :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{A_0}{2} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}, \quad (29)$$

sendo  $A_0$  a amplitude da onda,  $\vec{k}$  o vetor de onda e  $\hat{e}$  o versor que representa a polarização da luz. O objetivo desse tratamento é calcular a probabilidade de transição do sistema molecular devido à sua interação com a onda eletromagnética  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ .<sup>68</sup> Para isso, considera-se que o hamiltoniano  $\hat{H}$  obedece a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (30)$$

onde  $|\psi(t)\rangle$  representa o autoestado do sistema perturbado, isto é, do hamiltoniano  $\hat{H}$  (27). A solução da Eq. (30) não é trivial, e para contornar essa dificuldade, será utilizada a teoria da perturbação dependente do tempo.<sup>68</sup> Inicialmente, assume-se que o sistema está no estado fundamental de  $\hat{H}_0$  em  $t = 0$ , ou seja:

$$|\psi(t = 0)\rangle = |\varphi_i\rangle. \quad (31)$$

Além disso, o tratamento padrão da teoria é expandir o autoestado do sistema  $|\psi(t)\rangle$  em termos dos autoestados  $|\varphi_k\rangle$  de  $H_0$  como<sup>67-68</sup>

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k b_k(t) e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} |\varphi_k\rangle, \quad (32)$$

sendo que o módulo ao quadrado de  $b_k(t)$  descreve a probabilidade  $P_k(t)$  de encontrar o sistema em algum  $|\varphi_k\rangle$ ,<sup>68</sup> isto é:

$$P_k(t) = \langle \varphi_k | \psi(t) \rangle = |b_k(t)|^2. \quad (33)$$

Para evitar o excesso de notação, define-se o operador  $\hat{W}(t) = -\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$ . Desta forma, ao substituir a Eq. (32) na Eq. (30) e operando  $\langle \varphi_n |$  sobre a equação, obtém-se

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk} b_k(t), \quad (34)$$

onde  $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$  e  $W_{nk} = \langle \varphi_n | \widehat{W} | \varphi_k \rangle$  o elemento de matriz do operador  $\widehat{W}(t)$ . Na Eq. (34), foi introduzido um parâmetro de perturbação adimensional  $\lambda$ , definido de tal forma que  $\lambda \ll 1$ <sup>56,68</sup>. Para obter o autoestado do sistema  $|\psi(t)\rangle$ , é necessário conhecer os coeficientes  $b_n(t)$ , o que envolve resolver a Eq. (34). Para isso, supõe-se que  $b_n(t)$  possa ser escrito como uma série de potência em  $\lambda$  (como  $\lambda \ll 1$  espera-se que essa expansão convirja rapidamente)<sup>68</sup>, como descrito pela seguinte equação:

$$b_n(t) = b_n^{(0)} + \lambda b_n^{(1)} + \lambda^2 b_n^{(2)} + \dots \quad (35)$$

Ao substituir a Eq. (35) na Eq. (34) e equacionar os termos com a mesma potência em  $\lambda$ , é possível obter

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0, \quad (36)$$

e

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) = \sum_k b_k^{(r-1)}(t) W_{nk} e^{i\omega_{nk}t}. \quad (37)$$

onde  $r \geq 1$ . As Eqs. (36) e (37) permitem determinar as correções de  $r$ -ésima ordem de  $b_n(t)$ , sendo que a soma na Eq. (37) é feita sobre todos os estados eletrônicos do sistema molecular. Deve-se notar que esse procedimento exige o conhecimento do termo de ordem  $r - 1$  de  $b_n(t)$  para se obter o coeficiente de  $r$ -ésima ordem. É importante ressaltar que cada ordem de correção está associada a um mecanismo de absorção diferente.<sup>56</sup> Por exemplo, a correção de primeira ordem  $b_n^{(1)}$  está relacionada ao processo de A1F, enquanto a correção de segunda ordem  $b_n^{(2)}$  está relacionada ao processo de A2F, e assim por diante. Essas considerações serão importantes para se tratar dos casos de interesse nesse trabalho, em particular da absorção de um e dois fótons.

### 2.4.1 Absorção de um fóton (A1F)

Uma vez estabelecidas as expressões para determinar os coeficientes  $b_n(t)$ , estas podem ser resolvidas a partir de condições iniciais. Nesse sentido, considera-se que no estado inicial ( $t = 0$ ) não há campo eletromagnético, e o sistema encontra-se no estado fundamental  $|\varphi_i\rangle$ , conforme expresso na Eq. (31). As soluções que satisfazem essas condições são<sup>68</sup>

$$b_n^{(0)}(t = 0) = \delta_{ni} \quad (38a)$$

$$b_n^{(r)}(t = 0) = 0, r \geq 1. \quad (38b)$$

A partir da Eq. (36), é possível observar que  $b_n^{(0)}$  é independente do tempo. Portanto, a Eq. (38a) é válida para todo tempo  $t$  positivo:<sup>68</sup>

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}. \quad (39)$$

Uma vez determinada a solução de ordem zero, é possível obter os demais coeficientes utilizando a Eq. (37), conforme segue:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_n \langle \varphi_n | -\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} | \varphi_i \rangle e^{i\omega_n t}. \quad (40)$$

Nessa equação foi assumido que existem  $|\varphi_n\rangle$  estados acessíveis por absorção de um fóton. Além disso, utiliza-se a relação  $\hat{W}(t) = -\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$ . Em geral, o comprimento de onda da onda eletromagnética é maior que o tamanho do sistema molecular, o que permite utilizar

$$e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} = 1 + i(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \dots, \quad (41)$$

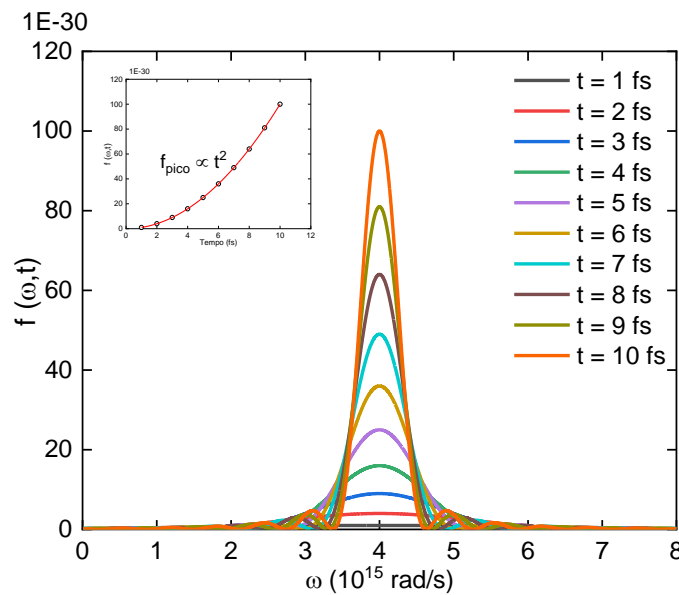
para simplificar a Eq. (29),<sup>67-68</sup> de forma que a aproximação de dipolo consiste em manter apenas o primeiro termo da expansão.<sup>68</sup> Após alguns desenvolvimentos algébricos, a Eq. (40) resulta em

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{A_0}{2\hbar c} \sum_n \omega_{ni} (\hat{e} \cdot \langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle) \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{i(\omega_{ni} - \omega)} \right]. \quad (42)$$

Nessa equação,  $\omega_{ni}$  representa a frequência angular de transição de  $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_n\rangle$  e  $\langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle$  o momento de dipolo de transição do estado  $|\varphi_i\rangle$  para  $|\varphi_n\rangle$ .<sup>69</sup> Além disso, foi utilizada a relação comutativa  $[\vec{r}, \hat{H}_0] = \frac{i\hbar}{m} \vec{p}$  a fim de expressar a Eq. (42) em termos de  $\vec{r}$  ao invés de  $\vec{p}$ .<sup>67</sup> Conforme mencionado na Eq. (33), o módulo ao quadrado dos coeficientes  $b_n(t)$  está associado à probabilidade  $P_n(t)$ . Dito isso, a probabilidade  $P_n^{(1)}(t)$  de encontrar a partícula no estado  $|\varphi_n\rangle$  devido ao processo de A1F é dada por

$$P_n^{(1)}(t) = \left( \frac{A_0}{2c\hbar} \right)^2 \sum_n \omega_{ni}^2 |\hat{e} \cdot \langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle|^2 \left[ \frac{4 \sin^2 \left[ \frac{t(\omega_{ni} - \omega)}{2} \right]}{(\omega_{ni} - \omega)^2} \right]. \quad (43)$$

Portanto, a Eq. (43) representa a probabilidade de transição  $P_n^{(1)}(t)$  do estado  $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_n\rangle$  devido ao processo de absorção de um fóton em um determinado tempo  $t$ . Nessa equação, é interessante analisar o comportamento da expressão entre colchetes, que será definida como  $f(\omega, t)$ , para diferentes tempos de interação, como ilustrado na **Figura 4**.



**Figura 4** – Variação da função  $f(\omega, t)$  em função do tempo  $t$ . Observa-se que, à medida que o  $t \rightarrow \infty$ ,  $f(\omega, t)$  converge para a delta de Dirac. No *inset*, é mostrado que o pico da função  $f(\omega, t)$  aumenta proporcionalmente ao quadrado do tempo  $t$ .

Fonte: Elaborada pelo autor

A **Figura 4** mostra que a função  $f(\omega, t)$  fica mais intensa e estreita à medida que o tempo  $t$  aumenta, em particular o valor de pico de  $f(\omega, t)$  é proporcional a  $t^2$  e sua largura é de  $\frac{2\pi}{t}$ .<sup>2</sup> Isso sugere que para tempos grandes a função  $f(\omega, t)$  tende a um delta de Dirac  $\delta$ . De fato, pode-se mostrar que<sup>56,68</sup>

$$f(\omega, t) = 2\pi t \delta(\omega_{ai} - \omega). \quad (44)$$

Com isso, a Eq. (43) resulta em:

$$P_n^{(1)}(t) = 2\pi t \left(\frac{A_o}{2\hbar c}\right)^2 \sum_n \omega_{ni}^2 |\hat{e} \cdot \langle \varphi_n | e^{\vec{r}} | \varphi_i \rangle|^2 \delta(\omega_{ni} - \omega). \quad (45)$$

A Eq. (45) não descreve precisamente a realidade física devido ao delta de Dirac no lado esquerdo da equação, indicando que a probabilidade de transição só tem valores apreciáveis em uma faixa extremamente estreita nas proximidades de  $\omega_{ni}$ .<sup>56,67</sup> No entanto, em um sistema molecular real, a frequência de transição  $\omega_{ni}$  não é perfeitamente definida, mas segue uma distribuição contínua.<sup>56,67</sup> Para representar isso, assume-se que o estado  $|\varphi_n\rangle$  é composto por uma distribuição eletrônicas continua  $g(\omega_{ni})$ , definida de tal forma que  $g(\omega_{ni})d\omega_{ni}$  seja a probabilidade de encontrar o sistema entre  $\omega_{ni}$  e  $\omega_{ni} + d\omega_{ni}$ .<sup>56,67</sup> Além disso, essa função é definida como sendo normalizada:

$$\int_0^{\infty} g(\omega_{ni})d\omega_{ni} = 1. \quad (46)$$

Portanto, a probabilidade de transição  $P_n^{(1)}(t)$  deve ser calculada como<sup>56</sup>

$$P_n^{(1)}(t) = \int_0^{\infty} P_n^{(1)}(t, \omega_{ni}) g(\omega_{ni})d\omega_{ni}. \quad (47)$$

Substituindo a Eq. (45) na expressão (47) obtém-se



$$P_n^{(1)}(t) = 2\pi t \left( \frac{A_o \omega}{2\hbar c} \right)^2 \sum_n |\hat{e} \cdot \langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle|^2 g(\omega). \quad (48)$$

É conveniente expressar a expressão (48) como uma taxa de transição  $W_n^{(1)}$  (ou probabilidade de transição por unidade de tempo), pois ela apresenta uma dependência linear com o tempo.<sup>67</sup> Sabe-se que a seção de choque de A1F está diretamente relacionada a essa taxa de transição. Portanto,

$$W_n^{(1)} = \frac{d}{dt} P_n^{(1)}(t) = 2\pi \left( \frac{A_o \omega}{2\hbar c} \right)^2 \sum_n |\hat{e} \cdot \langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle|^2 g(\omega). \quad (49)$$

A seção de choque de A1F  $\sigma_{ni}^{(1)}$  pode ser obtida a partir da Eq. (49) relacionando a taxa de transição ao fluxo de fótons  $\phi$  envolvidos no processo de A1F.<sup>67</sup>

$$\sigma_{ai}^{(1)} \equiv \frac{W_\alpha^{(1)}}{\phi}. \quad (50)$$

Por fim, o próximo passo é trocar o  $A_o$  por quantidades observáveis, como o fluxo de fótons e constantes fundamentais.<sup>67</sup> O fluxo de fótons  $\phi$  está relacionado à amplitude do campo  $A_o$ , de modo que

$$\phi = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{n\omega^2}{8\pi c} |A_o|^2. \quad (51)$$

Substituindo as Eqs. (49) e (51) na expressão (50), obtém-se a equação para a seção de choque de A1F:

$$\sigma_{A1F} = \frac{(2\pi)^2}{\hbar c} \omega \sum_n |\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{ni}|^2 g(\omega). \quad (52)$$

Nessa equação, foi definido a quantidade  $\vec{\mu}_{ni} = \langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle$ , para representar o momento de dipolo de transição do estado  $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_n\rangle$ , e  $\sigma_{A1F} = \sigma_{ai}^{(1)}$ . Portanto, a Eq. (52) descreve a seção de choque para um processo de absorção de um fóton. Um ponto interessante dessa expressão

é que ela depende da polarização da fonte de luz de excitação.<sup>1</sup> Para um meio composto por um grande número de moléculas orientadas aleatoriamente, como é o caso de uma solução, é mais conveniente calcular o valor médio do momento de dipolo de transição em relação a todas as direções, para o caso da interação com uma luz linearmente polarizada.<sup>1,67</sup> Esse procedimento é contabilizado pela expressão<sup>67</sup>

$$\langle (\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{ni})^2 \rangle = \frac{1}{3} |\vec{\mu}_{ni}|^2. \quad (53)$$

Com isso, a Eq. (52) resulta em:

$$\sigma_{A1F} = \frac{(2\pi)^2 L^2}{3 n h c} \omega \sum_n |\vec{\mu}_{ni}|^2 g(\omega). \quad (54)$$

Nessa equação, foi adicionado o fator de campo local  $L = \frac{3n^2}{2n^2+1}$ , que neste caso representa o campo local de Onsager.<sup>70</sup> Esse fator tem como objetivo corrigir a interação do sistema molecular com o meio solvente.<sup>69-70</sup>

#### 2.4.2 Absorção de dois fótons (A2F)

Semelhantemente a seção 2.4.1, pode-se obter expressões análogas para caracterizar o processo de absorção de dois fótons. Na Eq. (37), o termo de A1F  $b_n^{(1)}$  foi determinado partindo de  $b_n^{(0)}$ . O objetivo agora é partir do termo  $b_n^{(1)}$  para determinar o termo de A2F  $b_n^{(2)}$ . Para isso, substitui-se a Eq. (42) na Eq. (37) e considera-se que existem  $|\varphi_m\rangle$  e  $|\varphi_n\rangle$  estados acessíveis por A2F:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} b_m^{(2)}(t) = & - \left( \frac{A_0}{2\hbar c} \right)^2 \sum_{m,n} \{ \omega_{ni} \omega_{mn} (\hat{e} \cdot \langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle) (\langle \varphi_m | e\vec{r} | \varphi_n \rangle \cdot \hat{e}) \\ & \times \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{i(\omega_{ni} - \omega)} \right] e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} \}, \end{aligned} \quad (55)$$

onde foram utilizadas as mesma aproximações e relações de comutação anteriormente mencionadas. Após alguma álgebra,

$$b_m^{(2)}(t) = \left(\frac{A_0}{2\hbar c}\right)^2 S_{mi}^{(2)} \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{mi} - 2\omega)t}}{(\omega_{mi} - 2\omega)} \right], \quad (56)$$

onde foi definido o tensor que descreve o processo de absorção de dois fótons como

$$S_{mi}^{(2)} = \frac{\omega_{ni}\omega_{mn} (\hat{e} \cdot \langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle) (\langle \varphi_m | e\vec{r} | \varphi_n \rangle \cdot \hat{e})}{(\omega_{ni} - \omega)}. \quad (57)$$

Com isso, o quadrado da Eq. (56) corresponde à probabilidade de transição  $P_m^{(2)}(t)$  induzida pelo processo de absorção de dois fótons:

$$P_m^{(2)}(t) = \left(\frac{A_0}{2\hbar c}\right)^4 |S_{mi}^{(2)}|^2 \left[ \frac{4 \sin^2 \left[ \frac{t(\omega_{mi} - 2\omega)}{2} \right]}{(\omega_{mi} - 2\omega)^2} \right]. \quad (58)$$

Considerando  $t$  suficientemente grande, o termo entre colchetes na Eq. (58) se transforma em um delta de Dirac.<sup>56</sup> Aqui também se supõe que o estado excitado é composto por uma densidade eletrônica contínua  $g(\omega_{mi})$ . Então, a probabilidade de transição  $P_m^{(2)}(t)$  torna-se:

$$P_m^{(2)} = 2\pi t \left(\frac{A_0}{2\hbar c}\right)^4 \int_0^\infty |S_{mi}^{(2)}|^2 \delta(\omega_{mi} - 2\omega) g(\omega_{mi}) d\omega_{mi}. \quad (59)$$

Integrando sobre todo o espectro de frequência, obtém-se

$$P_m^{(2)} = 2\pi t \left(\frac{A_0}{2\hbar c}\right)^4 |S_{mi}^{(2)}|^2 g(2\omega). \quad (60)$$

Derivando a Eq. (60) no tempo, a taxa de transição de A2F  $W_m^{(2)}$  é dada por:

$$W_m^{(2)} = 2\pi \left(\frac{A_0}{2\hbar c}\right)^4 |S_{mi}^{(2)}|^2 g(2\omega). \quad (61)$$

A seção de choque de A2F agora está relacionada ao quadrado do fluxo de fótons envolvidos e é dada por<sup>67</sup>

$$\sigma_{mi}^{(2)} \equiv \frac{W_m^{(2)}}{\phi^2}, \quad (62)$$

Utilizando o quadrado da Eq. (51) e a Eq. (61),

$$\sigma_{mi}^{(2)} = (2\pi)^5 \left(\frac{\omega}{chn}\right)^2 \left| \sum_{m,n} \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{ni})(\vec{\mu}_{mn} \cdot \hat{e})}{(\omega_{ni} - \omega)} \right|^2 g(2\omega). \quad (63)$$

Nota-se que a Eq. (63) não descreve precisamente a realidade física quando a frequência angular da onda eletromagnética se aproxima da frequência angular da transição, ou seja, quando  $\omega \approx \omega_{ni}$ . Nesse caso, a seção de choque de A2F tende ao infinito. Para corrigir esse erro, basta introduzir um fator de amortecimento fenomenológico  $\Gamma_{ni}$ , o qual está relacionado à largura da distribuição eletrônica dos estados excitados.<sup>71-72</sup> Além disso, será adicionado o fator de campo local  $L$ .<sup>70</sup> Portanto, a Eq. (63) torna-se:

$$\sigma_{mi}^{(2)} = (2\pi)^5 \left(\frac{\omega}{chn}\right)^2 L^4 \left| \sum_{m,n} \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{ni})(\vec{\mu}_{mn} \cdot \hat{e})}{(\omega_{ni} - \omega) - i\Gamma_{ni}} \right|^2 g(2\omega). \quad (64)$$

Semelhante ao processo de A1F, pode-se tomar a média sobre todas as orientações dos momentos de dipolo de transição, para o caso da interação com um feixe linearmente polarizado, sendo que esse processo é contabilizado por:<sup>62,67,73</sup>

$$\langle (\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{ni})^2 (\vec{\mu}_{mn} \cdot \hat{e})^2 \rangle = \frac{3}{15} |\vec{\mu}_{ni}|^2 |\vec{\mu}_{mn}|^2. \quad (65)$$

Nessa expressão foi considerado que os momentos de dipolo de transição são paralelos.<sup>62,73</sup>

Desta forma, a Eq. (65) resulta em  $(\sigma_{mi}^{(2)}) = \sigma_{A2F}$ :

$$\sigma_{A2F} = \frac{3(2\pi)^5}{15} \left( \frac{\omega}{chn} \right)^2 L^4 \left| \sum_{m,n} \frac{|\vec{\mu}_{ni}| |\vec{\mu}_{mn}|}{(\omega_{ni} - \omega) - i\Gamma_{ni}} \right|^2 g(2\omega). \quad (66)$$

Portanto, essa expressão revela como a seção de choque de absorção de dois fótons  $\sigma_{A2F}$  depende das propriedades moleculares. Essa equação é conhecida como *Sum-Over-States* (SOS), pois inclui uma soma sobre todos os estados do sistema molecular.<sup>1</sup> Na prática, é extremamente complexo determinar a solução completa para todos os níveis de energia da molécula.<sup>1</sup> No entanto, para superar essa dificuldade e obter uma interpretação quantitativa de  $\sigma_{A2F}$ , é amplamente utilizada o modelo *Sum-Over-Essential-States* (SOES). Esse modelo consiste em considerar apenas alguns níveis de energia moleculares, denominados por alguns autores como estados essenciais, que são suficientes para descrever  $\sigma_{A2F}$ .<sup>1,62,70,74</sup> A utilização desse modelo, em conjunto com informações obtidas por técnicas espectroscópicas lineares, permite uma descrição aproximada do espectro de  $\sigma_{A2F}$  em compostos orgânicos.<sup>62,74</sup>

### 2.4.3 Regra de seleção

Nas seções anteriores foi dada uma atenção especial à derivação das expressões para a seção de choque  $\sigma$  de absorção de um e dois fótons. Essas equações destacam a dependência de  $\sigma$  em relação ao momento de dipolo de transição. É esse momento de dipolo que contém informações sobre as funções de onda dos elétrons envolvidos nas transições, particularmente em relação às suas paridades. Assim, é de se esperar que os processos de absorção por diferentes mecanismos estejam associados a diferentes regras de simetria.<sup>67,75</sup> Em particular, as funções de onda de moléculas centrossimétricas (moléculas que possuem um centro de inversão) podem ter simetria *gerade* ou *ungerade*<sup>62</sup>, isso é:

$$\varphi_g(r) = \varphi_g(-r) \quad (67a)$$

$$\varphi_u(r) = -\varphi_u(r). \quad (67b)$$

Para o processo de A1F, foi demonstrado na Eq. (48) que a probabilidade de transição é dada por:

$$P_{A1F} \propto |\hat{e} \cdot \langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle|^2. \quad (68)$$

Nessa expressão, é possível identificar dois casos distintos: quando o estado inicial  $|\varphi_i\rangle$  e o final  $|\varphi_n\rangle$  possuem a mesma paridade e quando possuem paridades diferentes. No primeiro caso, em que os estados possuem a mesma paridade, o elemento de matriz do momento de dipolo de transição  $\vec{\mu}_{ni}$  é nulo, o que implica em uma probabilidade de transição igual a zero.<sup>2,76</sup> Portanto, para obter uma transição não nula, é necessário que os estados tenham paridades distintas.<sup>2,76</sup> Em resumo, transições do tipo  $g \rightarrow g$  e  $u \rightarrow u$  são proibidas, enquanto transições do tipo  $g \rightarrow u$  ou  $u \rightarrow g$  são permitidas por absorção de um fóton.

Por outro lado, a probabilidade de transição por A2F é

$$P_{A2F} \propto (\hat{e} \cdot \langle \varphi_n | e\vec{r} | \varphi_i \rangle) (\langle \varphi_m | e\vec{r} | \varphi_n \rangle \cdot \hat{e}). \quad (69)$$

Nessa equação, estão presentes dois termos dipolares distintos: o primeiro relacionado ao estado inicial  $|\varphi_i\rangle$  e intermediário  $|\varphi_n\rangle$ , e o segundo do estado intermediário ao estado final  $|\varphi_m\rangle$ . Ao analisar a Eq. (69), observa-se que se o estado intermediário  $|\varphi_n\rangle$  possui a mesma paridade que o estado inicial ou final, então a probabilidade de transição é nula.<sup>62,75</sup> Por outro lado, se  $|\varphi_n\rangle$  apresenta uma paridade diferente, a probabilidade é diferente de zero, permitindo uma transição.<sup>62,75</sup> Isso leva à seguinte conclusão: o processo de A2F é permitido somente se o estado inicial e final possuírem a mesma paridade, ou seja,  $g \rightarrow g$  ou  $u \rightarrow u$ .<sup>62,75</sup>

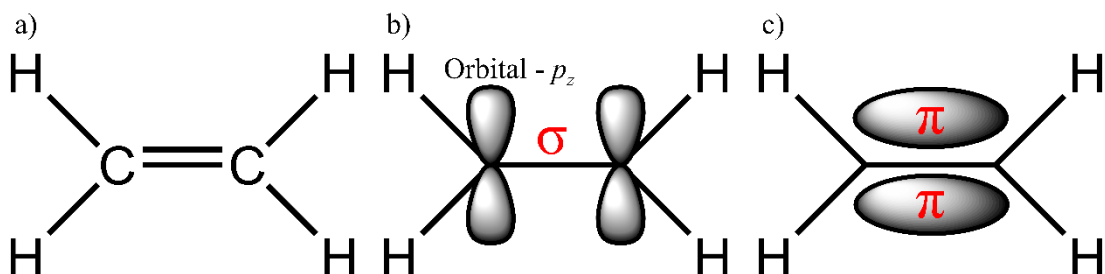
Com isso, percebe-se que a regra de seleção dipolar para moléculas centrossimétricas é oposta para os processos de A1F e A2F. No caso de moléculas não centrossimétricas (moléculas que não possuem um centro de inversão) não é possível determinar com precisão a simetria das funções de onda para diferentes níveis de energia.<sup>62</sup> Como resultado, uma mesma transição eletrônica é permitida tanto para um quanto para dois fótons.<sup>62,75</sup>

## 2.5 Não linearidade em compostos orgânicos

A classe de materiais de interesse neste trabalho são os compostos orgânicos com sistemas  $\pi$ -conjugados. Essa estrutura molecular apresenta uma nuvem eletrônica delocalizada sobre toda a molécula, característica dos elétrons  $\pi$ .<sup>77</sup> Quando esses compostos estão expostos a campos eletromagnéticos, os elétrons  $\pi$  são facilmente deformáveis, resultando em respostas ópticas não lineares significativas.<sup>24,77</sup> Para compreender melhor esse comportamento, é interessante discutir o processo de hibridização do carbono.

A configuração eletrônica do estado fundamental do átomo de carbono é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . No processo de formação de uma molécula, um dos elétrons do orbital  $2s$  é excitado para o estado  $2p$ , resultando na configuração eletrônica do átomo de carbono "preparado para a ligação" de  $1s^2 2s^1 2p^3$ .<sup>78-79</sup> A hibridização ocorre por meio da sobreposição das funções de onda dos quatro elétrons de valência ( $2s^1 2p^3$ ) e pode resultar em três configurações diferentes na formação de moléculas, originando orbitais moleculares de ligação  $\sigma$  e  $\pi$ .<sup>78-79</sup> As combinações dos orbitais híbridos dependem da quantidade de orbitais  $2p$  ( $p_x, p_y, p_z$ ) que se combinam com o orbital  $2s$ . Os orbitais híbridos do átomo de carbono são  $sp$  (mistura do orbital  $2s$  com o orbital  $2p_y$ ),  $sp^2$  (mistura do orbital  $2s$  com os orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$ ) e  $sp^3$  (mistura do orbital  $2s$  com os orbitais  $2p_x, 2p_y$  e  $2p_z$ ).<sup>78-79</sup>

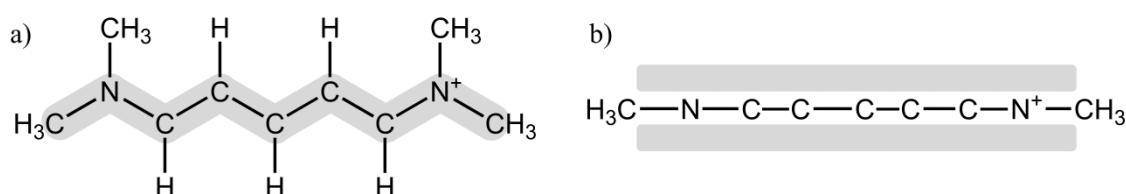
As ligações do tipo  $\sigma$  são formadas pela sobreposição dos orbitais hibridizados ou dos orbitais hibridizados com um orbital  $s$  puro.<sup>78-79</sup> Nesse tipo de ligação, a densidade eletrônica compartilhada está ao longo do eixo de ligação, entre os átomos envolvidos. Por outro lado, as ligações do tipo  $\pi$  são formadas pela sobreposição lateral dos orbitais  $p$  puros.<sup>78-79</sup> Nesse caso, a densidade eletrônica da ligação fica fora do plano molecular, acima e abaixo (ou na frente e atrás) do eixo de ligação, sem nenhum elétron na direção do eixo de ligação.<sup>78-79</sup> Em um átomo de carbono com hibridização  $sp^3$ , ocorrem quatro ligações  $\sigma$  (ligações simples). Na hibridização  $sp^2$ , podem ocorrer três ligações  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$  (ligações simples e duplas). Por fim, na hibridização  $sp$ , pode ocorrer uma ligação  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$  (ligações duplas ou ligações triplas e simples).<sup>78-79</sup> Uma ilustração simples das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  é mostrada na **Figura 5**, onde é apresentada a estrutura química do etileno. O plano molecular do etileno é formado por uma ligação  $\sigma$  dos orbitais  $sp^2$  hibridizados.<sup>78</sup> A ligação  $\pi$  é resultante da sobreposição lateral dos orbitais  $p_z$  dos átomos, que se encontram fora do plano molecular.<sup>78</sup>



**Figura 5** – (a) Estrutura química do etileno, em que os elétrons da camada de valência ( $2s^1 2p^3$ ) do átomo de carbono formam os orbitais híbridos  $sp^2$ . (b) O plano molecular é formado por ligações  $\sigma$  dos orbitais híbridos  $sp^2$ . (c) A ligação  $\pi$  resultante dos orbitais  $p_z$  forma uma nuvem de elétrons acima e abaixo do plano molecular.

Fonte: Adaptada de SCHÄFER, F. P. *et al.*<sup>77</sup>

As moléculas conjugadas são aquelas que apresentam ligações simples e múltiplas alternadas, formando uma nuvem de elétrons  $\pi$  delocalizados fora do plano molecular, que se estende por toda a cadeia conjugada.<sup>24</sup> Na **Figura 6**, é mostrado um exemplo de uma molécula orgânica  $\pi$ -conjugada, a cianina, onde é possível observar o comportamento simplificado dos elétrons  $\pi$  em torno da estrutura molecular.<sup>77</sup> Essas estruturas permitem que os elétrons  $\pi$  se movam ao longo da cadeia conjugada da molécula. Essa característica de delocalização fora do plano molecular torna a distribuição de elétrons altamente variável na presença de campos ópticos, o que facilita a polarização, mesmo fora da ressonância com o campo de excitação.<sup>1,24,77</sup>



**Figura 6** – Nuvens de elétrons  $\pi$  delocalizados (marcados em cinza) em um corante de cianina visto de a) acima do plano molecular e b) de lado.

Fonte: Adaptada de SCHÄFER, F. P. *et al.*<sup>77</sup>

Outra característica que favorece a polarizabilidade de moléculas  $\pi$ -conjugadas é a presença de grupos periféricos com deficiência ou excesso de elétrons, também conhecidos como grupos retiradores de elétrons (GRE) e grupos doadores de elétrons (GDE).<sup>1,26</sup> Esses grupos facilitam o processo de transferência de carga intramolecular na estrutura molecular quando exposta a um campo eletromagnético. Isso aumenta a polarizabilidade molecular e, conseqüentemente, pode resultar em um aumento dos processos ópticos não lineares.<sup>1,26</sup>

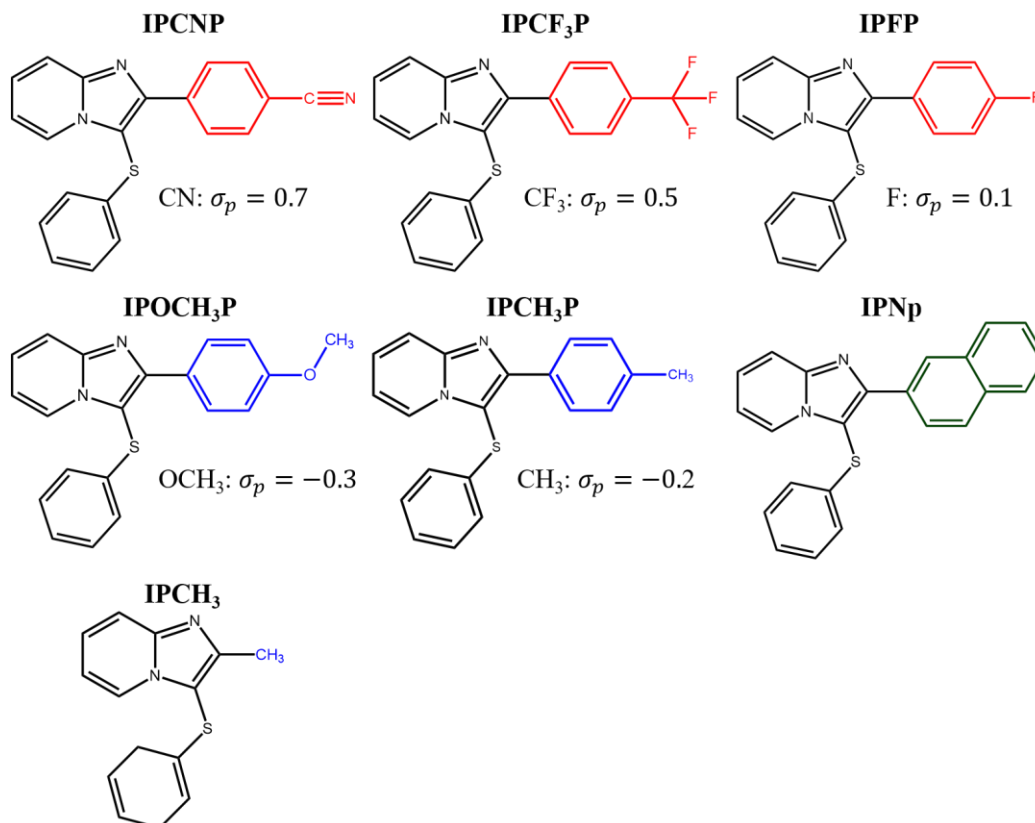


### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentadas as metodologias utilizadas para determinar as propriedades fotofísicas dos compostos. Primeiramente, serão mostradas as estruturas derivadas de imidazo[1,2-*a*]piridina e os grupos periféricos que elas contêm. Em seguida, será feita uma descrição sucinta das técnicas espectroscópicas lineares e, posteriormente, será apresentada a metodologia utilizada nos cálculos de química quântica. Por fim, na última seção, será descrita a técnica de Varredura-Z de absorviva.

#### 3.1 Compostos

Os derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina utilizados neste trabalho foram sintetizados no *Laboratoire de Conception, Synthèse et Vectorisation de Biomolécules Campus d'Orsay do Institut Curie/CNRS* e disponibilizados pela Profa. Dra. Sandrine Piguel. Os detalhes das sínteses podem ser encontrados no trabalho de Julie Le Bescont.<sup>80</sup> Esses compostos são nomeados de: 4-[3-(Phenylthio)imidazo[1,2-*a*]pyridin-2-yl]benzotrile (**IPCNP**), 3-(Phenylthio)-2-[4-(trifluoromethyl)phenyl]imidazo[1,2-*a*]pyridine (**IPCF<sub>3</sub>P**), 2-(4-Fluorophenyl)-3-(phenylthio)imidazo[1,2-*a*]pyridine (**IPFP**), 2-(4-Methoxyphenyl)-3-(phenylthio)imidazo[1,2-*a*]pyridine (**IPOCH<sub>3</sub>P**), 3-(Phenylthio)-2-(*p*-tolyl)imidazo[1,2-*a*]pyridine (**IPCH<sub>3</sub>P**), 2-(Naphthalen-2-yl)-3-(phenylthio)imidazo[1,2-*a*]pyridine (**IPNp**), e 2-Methyl-3-(phenylthio)imidazo[1,2-*a*]pyridine (**IPCH<sub>3</sub>**). As estruturas moleculares dos compostos podem ser vistas na **Figura 7**.



**Figura 7** – Estrutura molecular dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina. Os grupos periféricos em vermelho e azul indicam caráter retirador e doador de elétrons, respectivamente. O grupo em verde representa uma estrutura conjugada (naftaleno). A força de retirada ou doação de elétrons é descrita pela constante de Hammett ( $\sigma_p$ ), que é uma medida da capacidade de um grupo químico em influenciar a polaridade de uma molécula.

Fonte: Elaborada pelo autor

A **Figura 7** mostra derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina estudados nesse trabalho. Todos os compostos possuem um grupo ariltiol (com caráter doador de elétrons)<sup>81-82</sup> na posição C-3 e apresentam diferentes substituintes adicionados na posição C-2 da estrutura principal. Para estender a conjugação molecular efetiva e, conseqüentemente, as respostas ópticas não lineares, os compostos **IPCNP**, **IPCF<sub>3</sub>P**, **IPFP**, **IPOCH<sub>3</sub>P** e **IPCH<sub>3</sub>P** contêm um anel fenólico na posição C-2, contendo diferentes grupos periféricos na posição *para* do fenil. Esses grupos podem ser retiradores de elétrons, como ciano (CN), trifluorometil (CF<sub>3</sub>), flúor (F), ou doadores de elétrons, incluindo metoxi (OCH<sub>3</sub>) e metil (CH<sub>3</sub>). A capacidade em doar ou retirar elétrons dos GRE e GDE é dada pela constante de Hammett ( $\sigma_p$ )<sup>83</sup>, como pode ser visto na **Figura 7**. A constante de Hammett pode variar de  $-1$  a  $1$ , sendo negativa para substituintes doadores, positiva no caso de retiradores e zero para grupos neutros, como o hidrogênio. Além disso, para o composto **IPNp** foi adicionado um grupo naftaleno na posição C-2 do *core* da IP, que deverá aumentar o sistema  $\pi$ -conjugado.<sup>36-37</sup> Finalmente, uma molécula com apenas um substituinte

metil (IPCH<sub>3</sub>), ligando diretamente na estrutura principal, foi incluída no estudo, sendo a estrutura de referência.

### 3.2 Medidas ópticas lineares

Tendo em vista a determinação das propriedades fotofísicas dos setes derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina, as amostras, que inicialmente estavam em forma de pó, foram dissolvidas em meio solvente dimetilsulfóxido (DMSO) para preparar soluções estoque com concentração de cerca de  $10^{-2}$  mol/L. Essas soluções foram utilizadas para realizar as medidas ópticas não lineares. Posteriormente, 100  $\mu$ L das soluções estoque foram diluídos em 10 mL de DMSO para preparar soluções com concentração de cerca de  $10^{-4}$  mol/L, as quais foram empregadas nas medidas ópticas lineares. A **Tabela 1** mostra a fórmula química e a massa molecular dos compostos.

**Tabela 1** – Fórmula química e massa molecular dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.

Compostos	Fórmula química	Massa molecular
<b>IPCH<sub>3</sub></b>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	240,32
<b>IPNp</b>	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S	352,45
<b>IPOCH<sub>3</sub>P</b>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS	332,42
<b>IPCH<sub>3</sub>P</b>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S	316,42
<b>IPCNP</b>	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S	327,40
<b>IPCF<sub>3</sub>P</b>	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S	370,39
<b>IPFP</b>	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> FN <sub>2</sub> S	320,38

Fonte: Elaborada pelo autor

Para caracterizar a intensidade de transição e o máximo das bandas eletrônicas dos compostos estudados aqui, foram determinados os espectros de absorção de um fóton usando um espectrofotômetro comercial (Shimadzu Corporation, modelo UV-1800). As amostras foram acondicionadas em uma célula de quartzo fundido com caminho óptico de 2 mm e a absorção medida no intervalo espectral de 190 – 1100 nm. Para obter a intensidade das transições das moléculas, em absortividade molar  $\epsilon(\lambda)$ , a Lei de Beer-Lambert<sup>84-85</sup> ( $\epsilon(\lambda) = A(\lambda)/(lC)$ , onde  $A(\lambda)$  é a absorbância,  $l$  o caminho óptico e  $C$  a concentração da solução) foi utilizada e o *Baseline* foi ajustado com o solvente para remover sua influência. As soluções utilizadas tinham uma concentração de  $10^{-4}$  mol/L. A determinação da absortividade molar é

importante pois esta é uma propriedade puramente molecular e que está relacionada com outras características, como o momento de dipolo de transição.

Os momentos de dipolo de transição entre o estado fundamental e o *i-ésimo* estado excitado ( $|\mu_{0i}|$ ) foram determinados a partir dos espectros de AIF utilizando:<sup>86-87</sup>

$$|\mu_{0i}|^2 = 3 \left( \frac{10}{2\pi} \right)^3 \frac{hcn \ln(10)}{N_A L^2 \omega_{0i}} \int \varepsilon(\omega) d\omega. \quad (70)$$

Nessa equação,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $n$  o índice de refração do meio solvente,  $N_A$  o número de Avogadro,  $L = \frac{3n^2}{2n^2+1}$  é o fator de campo local de Onsager,  $\omega_{0i}$  é a frequência angular de transição entre o estado fundamental e o *i-ésimo* estado excitado e  $\int \varepsilon(\omega) d\omega$  é a integral da banda eletrônica. A integral da Eq. (70) não tem um limite de integração bem definido, de modo que uma função Gaussiana (ou Lorentziana) é utilizado para representar as bandas eletrônicas.<sup>88</sup>

Para determinar os espectros de fluorescência dos compostos, utilizou-se um espectrofluorímetro comercial (Hitachi, modelo F-7000). As amostras foram acondicionadas em uma célula de quartzo fundido com caminho óptico de 10 mm. Para evitar a reabsorção da fluorescência, a concentração das soluções foi reduzida para a ordem de micromolar.<sup>89</sup> Os compostos foram excitados em diferentes comprimentos de onda que se encontravam dentro de suas respectivas bandas de absorção. Posteriormente, os espectros de emissão de fluorescência foram coletados na faixa espectral de 310 – 650 nm. Com a determinação da região de emissão dos compostos, tornou-se possível estabelecer outras propriedades importantes, que melhor caracterizam a fluorescência, como a eficiência quântica de fluorescência, tempo de vida de fluorescência e a anisotropia de fluorescência.

Quando uma molécula absorve luz e é promovida para um estado excitado ( $S_n$ ), ela, por consequência, deve retornar ao estado fundamental ( $S_0$ ). Isso pode ocorrer de algumas formas: transferindo energia para o meio (canal não-radiativo) ou emitindo fótons (canal radiativo). A eficiência quântica de fluorescência  $\phi_f$  é uma medida direta da eficiência de conversão entre os fótons absorvidos e os fótons emitidos<sup>90-91</sup>, o que indica o quão eficiente a molécula é em retornar para o estado fundamental de forma radiativa. Desta forma, a eficiência quântica de fluorescência pode variar de 0 a 1 (0 – 100 %), refletindo o caminho de despopulação mais favorável do estado excitado do material.

Neste trabalho, foi adotado o método referenciado, também conhecido como método de Brouwer<sup>92-93</sup>, para determinar a eficiência quântica de fluorescência. Esse método consiste em comparar os espectros de fluorescência das amostras em estudo com o espectro de uma amostra-padrão cuja valor de  $\phi_{fl}$  é conhecido, utilizando a seguinte relação:<sup>92-93</sup>

$$\phi_{fl} = \phi_{fl}^{ref} \frac{\int F(\lambda) d\lambda}{\int F_{ref}(\lambda) d\lambda} \frac{f_{ref} n^2}{f n_{ref}^2}. \quad (71)$$

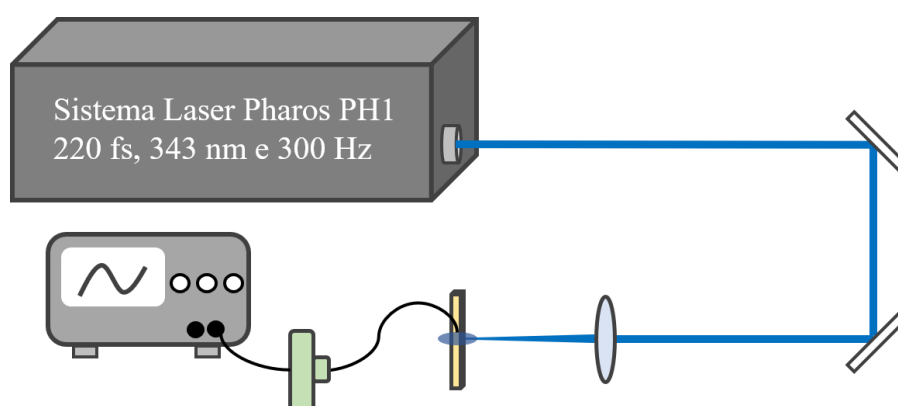
O subíndice ref refere-se aos dados da amostra-padrão,  $n$  é o índice de refração do solvente,  $f$  é o fator de absorção dado por  $f = 1 - 10^{-A(\lambda_{ex})}$ , onde  $A(\lambda_{ex})$  é absorbância no comprimento de onda de excitação e, por fim,  $F(\lambda)$  é a função de intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda. Aqui foram utilizadas três amostras-padrão, sendo duas imidazo[4,5-*b*]piridina dissolvidas em DCM (**8g** e **8i**, com  $\phi_{fl} = 76\%$  e  $\phi_{fl} = 99\%$ , respectivamente)<sup>36</sup> e o estilbeno 420 dissolvida em metanol ( $\phi_{fl} = 95\%$ )<sup>94</sup>.

Existem alguns cuidados que devem ser tomados ao utilizar este método para reduzir o erro experimental<sup>92</sup>, a saber: (i) a absorbância da banda de menor energia da molécula deve ser reduzida até  $\sim 0,2$  para evitar a reabsorção da fluorescência; (ii) a amostra-padrão deve emitir na mesma região que os compostos estudados; (iii) as condições experimentais, geométricas e a sensibilidade do equipamento (*slit* e ganho da fotomultiplicadora) devem ser iguais para ambos os compostos.

Para determinar o tempo de vida de fluorescência  $\tau_{fl}$  dos compostos estudados foram realizadas medidas de fluorescência no domínio do tempo. Essa medida é importante, pois o  $\tau_{fl}$  é uma propriedade intrínseca da molécula e representa a escala de tempo médio que os elétrons permanecem no primeiro estado excitado antes de retornarem ao estado fundamental.<sup>95</sup> Além disso, essa propriedade é necessária para o cálculo do volume hidrodinâmico dos compostos no meio solvente e, em conjunto com a  $\phi_{fl}$ , permite inferir qual processo é mais provável ocorrer quando as moléculas retornam do primeiro estado excitado para o fundamental; se é o canal radiativo ou não-radiativo.

A fim de determinar o tempo de vida de fluorescência das moléculas, utilizou-se uma célula de quartzo fundido com caminho óptico de  $2\text{ mm}$  para acomodar as soluções. As moléculas foram excitadas utilizando um sistema laser (*Light Conversion*, modelo Pharos-PH1), operando em  $343\text{ nm}$  (terceiro harmônico do  $1030\text{ nm}$ ) com pulsos de aproximadamente  $220\text{ fs}$  e taxa de repetição de  $300\text{ Hz}$ . As amostras foram posicionadas um

pouco depois do foco do feixe do laser, que foi focalizado por uma lente convergente com o foco de aproximadamente 30 cm. A fluorescência das moléculas foi coletada perpendicularmente a excitação por uma fibra multimodo e guiada até um fotodetector de silício que tem uma resolução temporal de 700 ps. O fotodetector converteu o sinal da fluorescência em sinal elétrico, que foi então monitorado por um osciloscópio de 2 GHz, que permite visualizar o decaimento da fluorescência em tempo real. A **Figura 8** mostra uma representação esquemática do *setup* experimental utilizado para determinar o  $\tau_f$ . É importante salientar que, neste caso, a utilização de um pulso ultracurto é necessária, uma vez que ele permite a excitação das moléculas em um intervalo de tempo muito curto, menor que o tempo de emissão delas. Isso minimiza a influência temporal do pulso na resposta temporal da fluorescência.



**Figura 8** – Representação esquemática do aparato experimental utilizado para determinar o tempo de vida de fluorescência.

Fonte: Elaborada pelo autor

Devido ao tempo de vida de fluorescência dos compostos estudados estar na faixa de nanosegundos, próximo à resolução temporal do detector, foi necessário utilizar o método de convolução de sinais.<sup>96</sup> Esse método envolve a utilização de uma função teórica, geralmente uma função de decaimento monoexponencial, convoluída com a função resposta do instrumento (IRF, do inglês "*instrument response function*"). A IRF foi obtida ao incidir um pulso laser em uma amostra espalhadora de luz e coletar o sinal com o fotodetector. Para realizar o processo de deconvolução, foi utilizado um programa personalizado desenvolvido no ambiente LabVIEW.

Com o objetivo de investigar as propriedades eletrônicas dos compostos estudados, foram realizadas medidas de anisotropia de excitação de fluorescência  $r(\lambda)$ . Essas medidas permitiram identificar a natureza das bandas eletrônicas, isto é, a localização das transições eletrônicas, bem como a orientação relativa do momento de dipolo de absorção com o de emissão, e também o raio da cavidade dos compostos.<sup>90,97</sup>

A anisotropia de excitação de fluorescência está relacionada à mobilidade rotacional dos compostos quando excitados por luz polarizada.<sup>90,97</sup> Quando uma molécula é excitada com uma fonte de luz polarizada, espera-se que ela retorne ao estado fundamental emitindo luz também polarizada. O grau de polarização da emissão é descrito por  $r(\lambda)$ . O valor de  $r(\lambda)$  só pode variar de  $-0,2 \leq r(\lambda) \leq 0,4$ , sendo que  $-0,2$  indica que a luz emitida é totalmente despolarizada e  $0,4$  indica que a luz emitida é totalmente polarizada.<sup>90,97</sup>

Para determinar o espectro de  $r(\lambda)$  foi necessário excitar a molécula dentro da janela espectral de absorção e coletar a emissão de fluorescência em um comprimento de onda específico, ou seja, o espectro de excitação de fluorescência. A medida foi realizada utilizando o mesmo espectrofluorímetro mencionado anteriormente, que foi adaptado com dois polarizadores ajustáveis. O primeiro polarizador foi fixado no canal do feixe de excitação e o segundo polarizador no canal do feixe de emissão, ficando a  $90^\circ$  do feixe de excitação. Essa configuração é conhecida como *L-format* e, neste caso, a anisotropia é expressa como:<sup>90,97</sup>

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}}, \quad (72)$$

onde os subíndices  $V$  e  $H$  referem-se à orientação do eixo de polarização dos polarizadores (vertical ( $V$ ) e horizontal ( $H$ ), respectivamente).  $I$  é a intensidade da fluorescência medida. Desta forma,  $I_{VV}$  significa que ambos os feixes de excitação e emissão foram polarizados verticalmente.  $G = I_{HV}/I_{HH}$  é o fator de correção da sensibilidade do equipamento.

Após obter o espectro de  $r(\lambda)$  e o  $\tau_{fl}$ , é possível estimar o raio da cavidade das moléculas em meio solvente utilizando a equação de difusão de Smoluchowski-Einstein, dada por<sup>98-99</sup>

$$\frac{0,4}{r(\lambda)} = 1 + \frac{4\pi kT\tau_{fl}}{3 \eta a^3} \quad (73)$$

Nessa equação,  $k$  representa a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura ambiente,  $\eta$  é a viscosidade do meio solvente e  $a$  é o raio da cavidade. Aqui foi feita a suposição de que a cavidade tem um formato esférico.

A fim de estimar a diferença no momento de dipolo permanente entre o estado excitado e o estado fundamental ( $|\Delta\vec{\mu}_{01}| = |\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{00}|$ ), foram realizadas medidas de solvatocromismo.<sup>90</sup> Essa técnica consiste em diluir os compostos em diferentes solventes e, em

seguida, obter os espectros de absorção e emissão. Esse método é baseado em uma correlação linear entre o *Stokes shift* ( $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{abs} - \bar{\nu}_{fl}$ , em  $cm^{-1}$ ) e a função de polaridade do solvente ( $\Delta F(\epsilon_r, n)$ ), que leva em consideração a constante dielétrica  $\epsilon_r$  e o índice de refração  $n$ .<sup>100-101</sup> O ambiente circundante pode afetar os espectros eletrônicos das moléculas orgânicas devido a interações eletrostáticas.<sup>102-103</sup> Ao colocar o soluto em um solvente, essas interações tendem a minimizar a energia do estado eletrônico do soluto até alcançar um estado de equilíbrio.<sup>102</sup> O mesmo efeito ocorre nos estados excitados do soluto, pois uma transição eletrônica é acompanhada por mudanças eletrônicas e conformacionais. Portanto, para determinar o  $|\Delta\vec{\mu}_{01}|$  devido à interação soluto-solvente, será aplicada a equação de Lippert-Mataga:<sup>104-105</sup>

$$|\Delta\vec{\mu}_{01}| = \sqrt{\frac{hca^3}{2} \left| \frac{\Delta\bar{\nu}}{\Delta F} \right|}. \quad (74)$$

Nessa equação,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $a$  é o raio da cavidade da molécula e  $\Delta F = \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ , neste caso, é a função de polaridade do Lippert-Mataga.

Para estimar os valores de  $|\Delta\vec{\mu}_{02}|$  e  $|\Delta\vec{\mu}_{03}|$  foi utilizando outra equação, neste caso:<sup>103,106</sup>

$$|\Delta\vec{\mu}_{0f}| |\vec{\mu}_{00}| = \frac{hca^3}{2} \left| \frac{\partial \bar{\nu}_{A_f}}{\partial F} \right|. \quad (75)$$

com  $f = 1, 2$  e  $3$ . Agora,  $\frac{\partial \bar{\nu}_{A_f}}{\partial F}$  não está mais associado ao *Stokes shift*, mas sim à variação de energia de cada banda eletrônica em relação à função de polaridade de Lippert-Mataga. Dessa forma,  $A_1$  se refere ao máximo da primeira banda eletrônica,  $A_2$  à segunda banda e  $A_3$  à terceira banda eletrônica. A **Tabela 2**, apresenta as informações acerca dos solventes utilizados.<sup>107-108</sup> Vale a pena ser dito que todas as propriedades dipolares estimadas serão representadas em unidade de Debye ( $1D = 10^{-18} \text{ StatC} \cdot \text{cm} \approx 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ).

**Tabela 2** – Propriedades dos solventes orgânicos utilizados para medidas de solvatocromismo, como índice de refração, constantes dielétricas e função de polaridade de Lippert-Mataga, respectivamente.

Solvente	$n$	$\epsilon_r$	$\Delta F$
Tolueno	1,4969	2,4	0,013
Clorofórmio	1,4458	4,8	0,148
DCM	1,4241	8,9	0,217
DMSO	1,4793	46,7	0,263
DMF	1,4305	36,7	0,274



Etanol	1,3614	24,6	0,289
Metanol	1,3284	32,7	0,309

Fonte: Elaborada pelo autor

### 3.3 Cálculos de química quântica

Para obter uma melhor compreensão da estrutura eletrônica dos compostos, foram realizados cálculos teóricos utilizando o método da teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional of Theory*) e a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT, do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*), empregando o pacote Gaussian 09.<sup>109</sup> É importante destacar que esses cálculos foram realizados em parceria com o prof. Dr. Daniel Luiz da Silva da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), campus de Araras. Desta forma, os detalhes sobre a fundamentação teórica desses métodos não fazem parte do escopo desta dissertação.

Os cálculos de química quântica (CQQ) foram realizados para obter a geometria otimizada dos compostos, os orbitais moleculares de fronteira (OMF) e as 15 primeiras transições eletrônicas de baixa energia. Esses cálculos podem ser divididos em duas etapas:

- i) Inicialmente, empregou-se o método DFT com o funcional híbrido B3LYP<sup>110-112</sup> e a função de base 6-311G(d,p)<sup>113</sup> para otimizar a estrutura dos compostos, os quais foram monitorados por cálculos de frequência vibracional para confirmar que as estruturas obtidas eram de equilíbrio;<sup>114</sup>
- ii) Posteriormente, utilizou-se o método TD-DFT com o mesmo funcional (B3LYP) e o conjunto de base 6-311++G(d,p) para determinar as 15 primeiras transições eletrônicas dos compostos via absorção de A1F. Nessa etapa, a função difusa (++) foi adicionada para permitir que os orbitais eletrônicos ocupem uma região maior no espaço e, assim, melhor descrever a transferência de carga nos compostos.<sup>114</sup>

Para realizar as simulações em meio solvente, no caso DMSO, foi utilizado o modelo contínuo polarizado (PCM, do inglês *Polarized Continuum Model*)<sup>115</sup>, originalmente concebido por Tomasi.<sup>116</sup> Esse modelo consiste em colocar a molécula dentro de uma cavidade, cujo lado externo é um dielétrico homogêneo polarizável com uma constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) igual à do solvente simulado ( $\epsilon_r = 46.826$ , para o DMSO). A cavidade é formada pela sobreposição de esferas de Van der Waals centradas em cada átomo da estrutura molecular, criando uma interface entre a molécula e o meio solvente.<sup>117</sup>

Os espectros de AIF foram construídos através das forças de osciladores utilizando a equação:<sup>87</sup>

$$\varepsilon(\omega) = \frac{10^{-3}}{\ln(10)} N_A \frac{2n(\pi e)^2}{mc} \sum_k f_{kg} g(\omega). \quad (76)$$

Nessa equação,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $n$  é o índice de refração do solvente,  $m$  e  $e$  são a massa e carga do elétron.  $f_{kg}$  é a força de oscilador correspondente a transição do estado fundamental ( $g$ ) para o  $k$ -ésimo estado excitado e  $g(\omega)$  é a função forma de linha normalizada, que nesse caso foi considerada como sendo uma função Gaussiana:

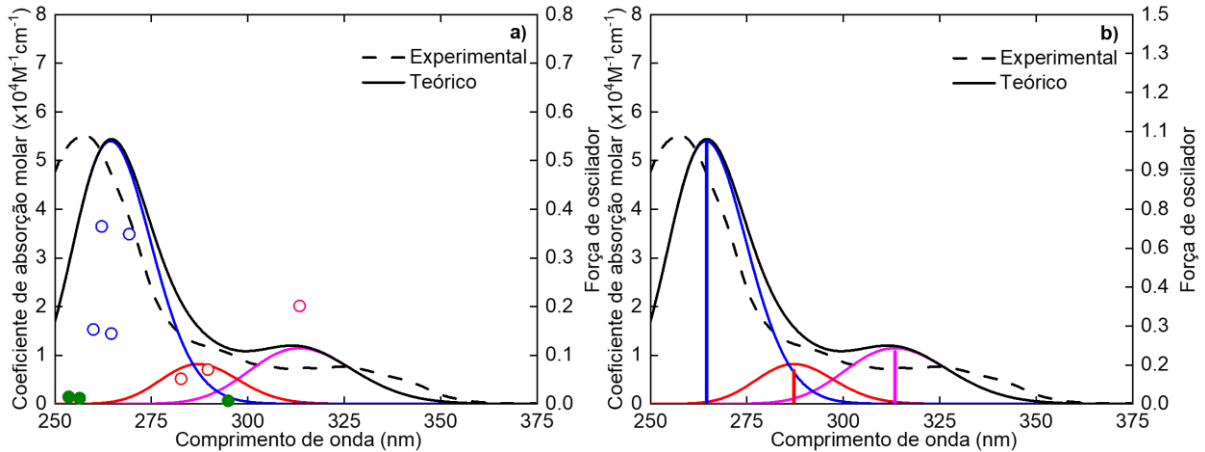
$$g(\omega) = 2 \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \frac{1}{\Gamma_{kg}} e^{-\left[ \frac{2(\omega - \omega_{kg}) \sqrt{\ln(2)}}{\Gamma_{kg}} \right]^2}, \quad (77)$$

onde  $\Gamma_{kg}$  é a largura de linha da transição  $g \rightarrow k$ . Os valores de largura de linha foram ajustados para serem iguais aos experimentais.

Para simplificar a análise e obter uma compreensão mais clara das transições eletrônicas presentes nos espectros de absorção, foram simulados os espectros de AIF considerando apenas as transições eletrônicas mais intensas (com força de oscilador  $f \geq 0,04$ , **Figura 9a** bolinhas vermelhas) e aquelas dentro da faixa experimental.<sup>118-119</sup> As transições eletrônicas mais fracas não foram consideradas, uma vez que não contribuem significativamente para o espectro de absorção teórico. Além disso, comparando as energias de transição teóricas obtidas pelos cálculos TD-DFT com as estruturas (bandas) observadas nos espectros de absorção experimentais, foi possível inferir que algumas dessas bandas devem ser atribuídas a não apenas uma, mas a algumas transições eletrônicas próximas energeticamente.

Devido às limitações experimentais (resolução espectral) e a fim de obter uma comparação mais efetiva entre os resultados teóricos e experimentais, optou-se por utilizar a abordagem descrita a seguir.<sup>118-119</sup> A **Figura 9** mostra o espectro teórico e experimental de AIF para a **IPCH<sub>3</sub>P**. Os círculos coloridos representam as forças de oscilador ( $f$ ) obtidas por cálculos TD-DFT, e podem ser divididas em três grupos, em relação à proximidade entre elas. Essas transições teóricas foram sobrepostas, com base na proximidade de suas energias de transição, para formar uma única banda eletrônica teórica, como ilustrado na **Figura 9a** (linha azul, vermelha e rosa). Em seguida, as bandas eletrônicas foram integradas para determinar as forças de oscilador efetivas (**Figura 9b**, linhas verticais roxa, vermelha e azul), que foram

usadas em conjunto com suas posições espectrais efetivas ( $\lambda_{ef}$ ) para realizar a comparação entre os resultados teóricos e experimentais.<sup>118</sup>



**Figura 9** – Espectro de absorção experimental e teórico de um fóton. a) Os círculos coloridos representam as forças de oscilador obtidas por meio dos cálculos TD-DFT. As bandas eletrônicas em rosa, vermelho e azul foram obtidas pela sobreposição das transições eletrônicas correspondentes. b) As linhas verticais rosa, vermelho e azul representam as forças de oscilador efetivas obtidas ao integrar essas bandas eletrônicas efetivas.

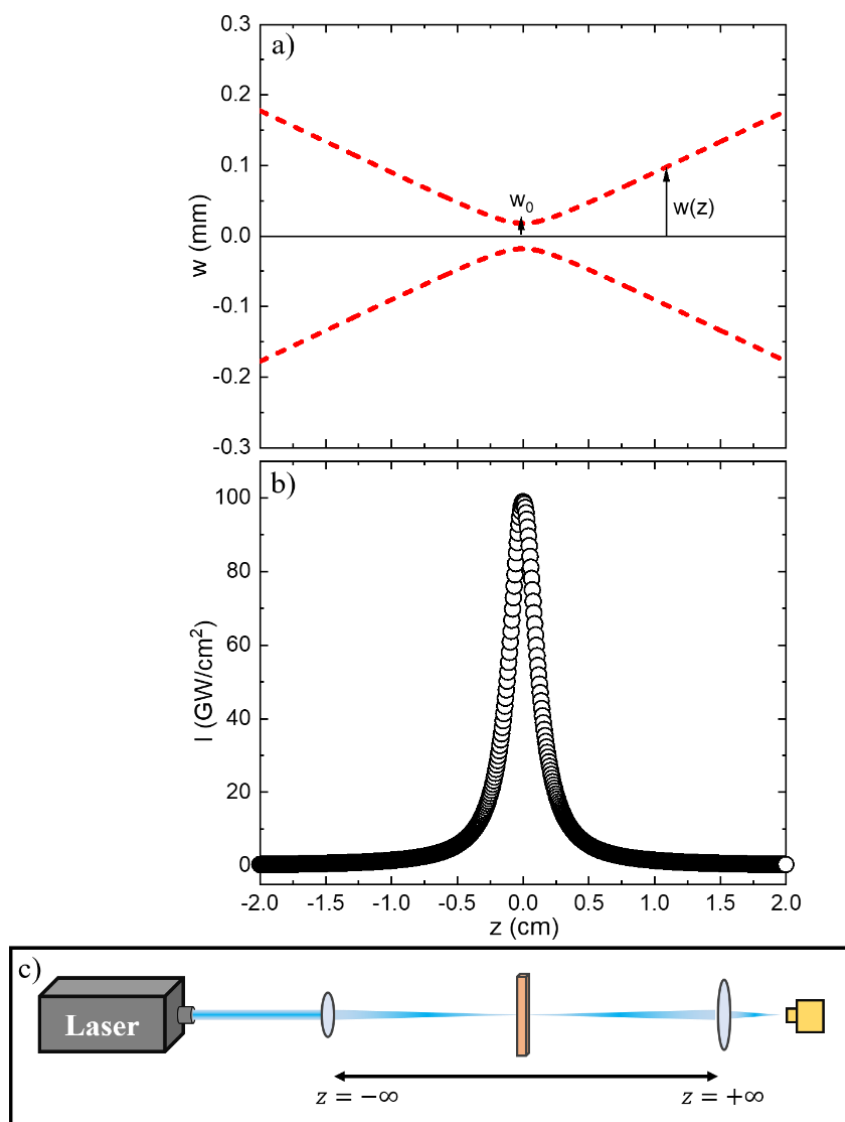
Fonte: Elaborada pelo autor

### 3.4 Medidas ópticas não lineares

Para determinar propriedades ópticas não-lineares dos compostos, mais especificamente a seção de choque de absorção de dois fótons, utilizou-se a técnica de varredura-Z absorptiva (do inglês “*absorptive z-scan*”). Essa técnica foi inicialmente proposta por *Sheik-Bahae et. al.*, em 1989<sup>120</sup> e expandida em 1990<sup>121</sup>, sendo relativamente simples em termos de instrumentação, coleta de dados e apresenta uma boa sensibilidade. Além disso, é altamente versátil, permitindo a determinação de várias propriedades ópticas não lineares, incluindo o índice de refração não linear  $n_2$ <sup>122</sup>, a seção de choque de absorção de dois-fótons  $\sigma_{A2F}$ <sup>123</sup> e a seção de choque de absorção do estado excitado  $\sigma_{S_0 \rightarrow S_n}$ <sup>124</sup>. A técnica consiste em transladar uma amostra não linear ao longo do eixo de propagação (eixo-z) de um feixe Gaussiano previamente focalizado, enquanto a variação da transmitância do feixe, ao atravessar a amostra, é monitorada em função da sua posição z, medida em relação à cintura do feixe.<sup>121</sup>

Para compreender os princípios básicos da técnica de varredura-Z, a **Figura 10** apresenta alguns esquemas ilustrativos. Na **Figura 10a** é mostrado o perfil transversal de um feixe Gaussiano focalizando, enquanto na **Figura 10b** é apresentada a variação da intensidade desse feixe em função da posição z. A partir da observação da **Figura 10b**, é possível notar que, em uma região distante do foco ( $z \rightarrow \pm\infty$ ), a cintura do feixe é relativamente larga e sua

intensidade tende a zero. Conforme o feixe se aproxima do foco ( $z \rightarrow 0$ ), o raio da cintura começa a se estreitar até atingir o valor mínimo de  $w(z = 0) = w_0$ , onde a densidade de fótons por área atinge seu valor máximo e, conseqüentemente, a máxima intensidade do feixe (**Figura 10b**). Isso gera uma região no espaço com um gradiente de intensidade onde será realizado o translado do material. Portanto, quando a cintura do feixe diminui a intensidade aumenta, tornando mais provável a ocorrência dos efeitos ópticos não lineares, devido a dependência desses fenômenos com a intensidade.



**Figura 10** – Representação esquemática de um feixe laser Gaussiano. Em a) é mostrado a variação da cintura do feixe em relação ao eixo- $z$  de propagação, b) dependência da intensidade em função da posição  $z$  e c) representação simplificada da técnica de varredura- $Z$  absorviva.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para medir o coeficiente de absorção não linear  $\alpha_2$  (**Figura 10c**), um feixe laser é focalizado através de uma lente convergente. Em seguida, uma segunda lente convergente é

colocada logo após o foco, para coletar toda a luz transmitida pelo material, e direcioná-la para um fotodetector. Inicialmente, a amostra se encontra distante do ponto focal ( $z \rightarrow -\infty$ ), onde a intensidade do feixe é baixa e os processos ópticos lineares são predominantes. À medida que a amostra é movida em direção ao ponto focal ( $z = 0$ ), a intensidade da luz aumenta, levando à ocorrência dos fenômenos ópticos não lineares, ou seja, a taxa de transição por absorção de dois fótons aumenta quando  $z \rightarrow 0$ . Como a região do gradiente de intensidade é simétrica em relação ao foco, os efeitos lineares e não lineares são induzidos no material de forma proporcional. Desta forma, o mesmo ocorre quando a amostra é movida para além do ponto focal ( $z \rightarrow +\infty$ ).

Com o objetivo de eliminar os efeitos lineares e determinar a seção de choque de absorção de dois fótons  $\sigma_{A2F}$ , na medida de varredura-Z o que se determina é a transmitância normalizada da amostra ( $T_{TN}(z) = P(z)/P(z \rightarrow \infty)$ ). Isso é realizado dividindo a potência total transmitida em uma posição  $z$  pela potência total transmitida quando a amostra está distante do ponto focal, resultando na típica curva de varredura-Z de  $T_{TN}$  em função de posição  $z$ .<sup>62</sup> Os detalhes da relação entre a  $T_{TN}$  e a  $\sigma_{A2F}$  será discutida a seguir.

Para se determinar a seção de choque de absorção de dois fótons usando a técnica de varredura-Z, é necessário compreender alguns aspectos teóricos do processo de propagação de um feixe Gaussiano através de um meio óptico não linear. É importante ressaltar que, nesse procedimento, não serão considerados efeitos ressonantes, como a absorção de estado excitado, nem processos de absorção de multi-fótons de ordens mais altas, por exemplo absorção de três fótons. Quando um campo eletromagnético intenso incide em um material óptico não linear, ocorre uma absorção que depende da intensidade do campo. Assim, o coeficiente de absorção ( $\alpha(I)$ ) passa a ser expresso da seguinte forma:<sup>121</sup>

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I, \quad (78)$$

Nessa equação,  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear,  $I$  é a intensidade do feixe laser e  $\alpha_2$  é o coeficiente de absorção não linear. Nesse caso,  $\alpha_0$  é considerado pois o processo de A2F pode ocorrer em regiões próximas à absorção linear.<sup>72</sup> Quando o feixe laser atravessa um meio óptico não linear ele é atenuado em relação a sua distância  $z'$  de propagação na amostra, sendo expressa por<sup>1,61</sup>

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_o I - \alpha_2 I^2. \quad (79)$$

A Eq. (79) pode ser resolvida para determinar a intensidade do feixe na superfície de saída da amostra. Para isso basta integrar ambos os lados da equação

$$\int_{I_e}^{I_s} \frac{dI}{\alpha_o I + \alpha_2 I^2} = - \int_0^L dz', \quad (80)$$

onde  $I_e$  é a intensidade do feixe laser na superfície de entrada da amostra,  $I_s$  é a intensidade na superfície de saída da amostra e  $L$  é a espessura do meio óptico. A Eq. (80) resulta em:

$$I_s(z, r, t) = \frac{I_e}{L_{ef}\alpha_2 I_e + 1} e^{-\alpha_o L}, \quad (81)$$

sendo  $L_{ef} = (1 - e^{-\alpha_o L})/\alpha_o$  o comprimento efetivo da amostra.<sup>121</sup> Quando o coeficiente de absorção linear pode ser desconsiderado ( $\alpha_o \sim 0$ ),  $L_{ef}$  tende a  $L$ , a espessura da amostra. Na técnica de Varredura-Z, a amostra é transladada através do eixo de propagação  $z$  de um feixe Gaussiano. Desse modo, considerando que  $I_e(z, r, t) = I_0(t) \left(\frac{w_0}{w(z)}\right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}$ , a Eq. (81) se modifica para:

$$I_s(z, r, t) = I_0(t) \left(\frac{w_0}{w(z)}\right)^2 \frac{e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}}{\left[ L_{ef}\alpha_2 I_0(t) \left(\frac{w_0}{w(z)}\right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} + 1 \right]} e^{-\alpha_o L}, \quad (82)$$

sendo  $I_0(t)$  a intensidade de pico do feixe laser,  $w_0$  é o raio da cintura do feixe no foco,  $w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}$  é a variação do raio da cintura do feixe em relação a posição  $z$ ,  $z_R$  é o comprimento de Rayleigh,  $r$  é a coordenada radial do feixe. A partir da Eq. (82) é possível obter a potência total do feixe transmitido pelo o material. Para isso é necessário integrar a Eq. (82) sobre toda a área transversal do feixe da seguinte forma:

$$P_s(z, t) = I_0(t) \left( \frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-\alpha_0 L} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}}{\left[ L_{\text{ef}} \alpha_2 I_0(t) \left( \frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} + 1 \right]} 2\pi dr. \quad (83)$$

Após algumas manipulações algébricas, a Eq. (83) resulta na seguinte expressão para a potência total transmitida pelo material:

$$P_s(z, t) = \frac{\pi w(z)^2}{2 \alpha_2 L_{\text{ef}}} e^{-\alpha_0 L} \ln \left[ L_{\text{ef}} \alpha_2 I_0(t) \left( \frac{w_0}{w(z)} \right)^2 + 1 \right]. \quad (84)$$

Uma vez determinado  $P_s(z, t)$  e incluindo a variação temporal do pulso laser, que nesse caso é assumido como sendo Gaussiano, a Eq. (84) pode ser integrada no tempo para se obter a transmitância normalizada<sup>121</sup>

$$T_{TN} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} P_s(z, t) dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} P(z, t) dt}, \quad (85)$$

onde  $P_s(z, t)$  e  $P(z, t)$  são a potência total transmitida pelo material em uma posição  $z$  e a potência total transmitida quando ele se encontra distante do ponto focal, respectivamente. Depois de algumas integrações, a Eq. (85) resulta em

$$T_{TN} = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(q_0 e^{-\tau} + 1) d\tau, \quad (86)$$

onde foi definido a quantidade  $q_0 = \alpha_2 I_0 L_{\text{ef}} \left( 1 + \left( \frac{z}{z_R} \right)^2 \right)^{-1}$ , com  $I_0 = \frac{4 \ln(2)}{\pi} \frac{\langle P \rangle}{\tau f w_0^2}$ . A Eq. (86) é utilizada para ajustar as curvas experimentais de varredura-Z absorptivas. Para realizar esse ajuste, são necessários alguns parâmetros de entrada, como a espessura  $L$  da amostra, a potência média do feixe laser ( $\langle P \rangle$ ), o comprimento de onda de excitação, a largura temporal do pulso ( $\tau$ ) e a taxa de repetição do laser ( $f$ ). Uma vez que esses dados são determinados, é possível realizar o ajuste das curvas e, por meio desse ajuste, é possível obter os valores de  $\alpha_2$  e  $z_R$ .<sup>125</sup>

Uma forma comum de expressar o processo de A2F é por meio da seção de choque de A2F, a partir da relação mostrada na Equação (23) entre  $\sigma_{A2F}$  e  $\alpha_2$

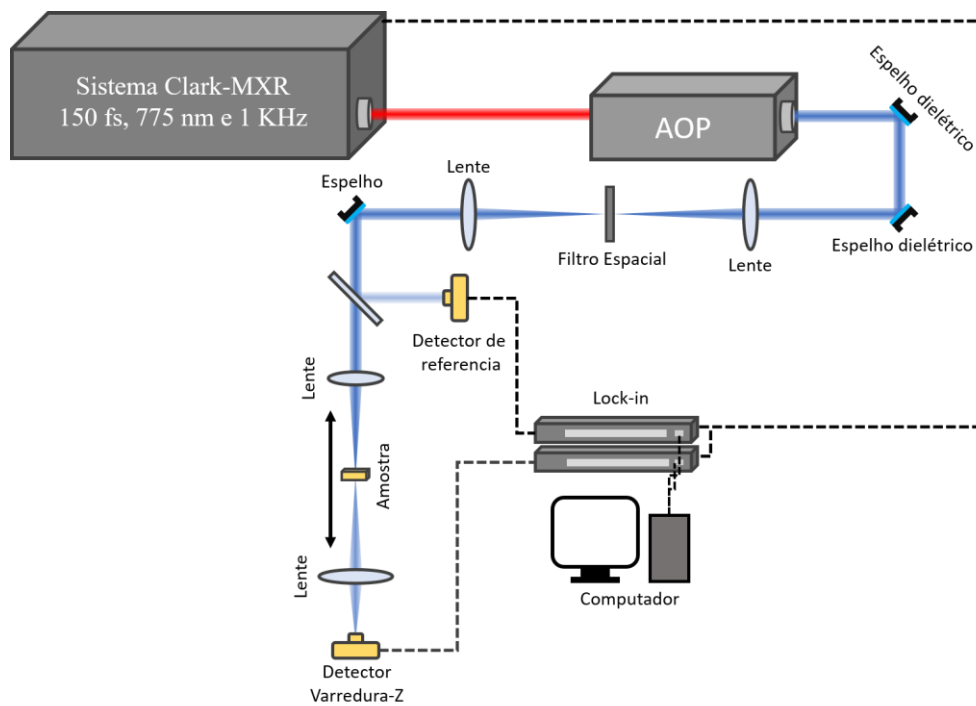
$$\sigma_{A2F} = \frac{h\nu}{N_0} \alpha_2 \quad (87)$$

Portanto, ao realizar uma medida de varredura-Z absorptiva é possível determinar a seção de choque de dois fótons  $\sigma_{A2F}$  do composto através da Eq. (87).<sup>62</sup>

A técnica de varredura-Z absorptiva utilizada aqui é constituída de um sistema laser Ti:safira da marca Clark-MXR que emite pulsos com largura temporal de 150 fs centrado em 775 nm com uma taxa de repetição de 1 KHz. Esse sistema laser é utilizado para bombear um amplificador óptico paramétrico (OPA, do inglês “*optical parametric amplifier*”) (*Light conversion*, modelo TOPAS-Quantronix), que gera pulsos sintonizáveis, que permite variar de 460 nm até 2200 nm, com largura temporal de 120 fs. O feixe emergente do OPA incide em um conjunto de espelhos dielétricos com o objetivo de eliminar os comprimentos de onda indesejáveis. Em seguida, o feixe é focalizado em um filtro espacial para gerar um feixe de perfil de intensidade Gaussiano (TEM<sub>00</sub>).

Após a filtragem espacial do modo, 4% da intensidade do feixe é direcionada para um fotodetector de silício de referência (1 cm<sup>2</sup> de área), que envia o sinal para um amplificador *lock-in* (*lock-in amplifier*, modelo 5209 EGG). Os outros 96% da intensidade do feixe são direcionados para o aparato experimental da técnica de varredura-Z. O detector de referência analisa a variação do pulso laser afim de aumentar a relação sinal/ruído. A montagem da técnica consiste em uma lente convergente com o foco de 15 cm e um estágio de translação, para transladar a amostra ao longo do eixo-z, controlado via um programa *homemade* feito no ambiente LabVIEW. O feixe transmitido pela amostra é totalmente direcionado para um segundo fotodetector de silício (1 cm<sup>2</sup> de área) por uma lente convergente com o foco de 5 cm. Esse detector capta toda a variação da luz transmitida pelo material e o envia para um amplificador *lock-in*, que faz uma amplificação do sinal e envia para um computador, onde é feito todo o monitoramento da transmitância normalizada em função da posição z, utilizando o mesmo programa em LabVIEW que controla o traslado do material. Um esquema ilustrativo da técnica é apresentado na **Figura 11**.





**Figura 11** – Representação esquemática da configuração experimental da técnica de varredura-Z absorptiva.  
Fonte: Elaborada pelo autor

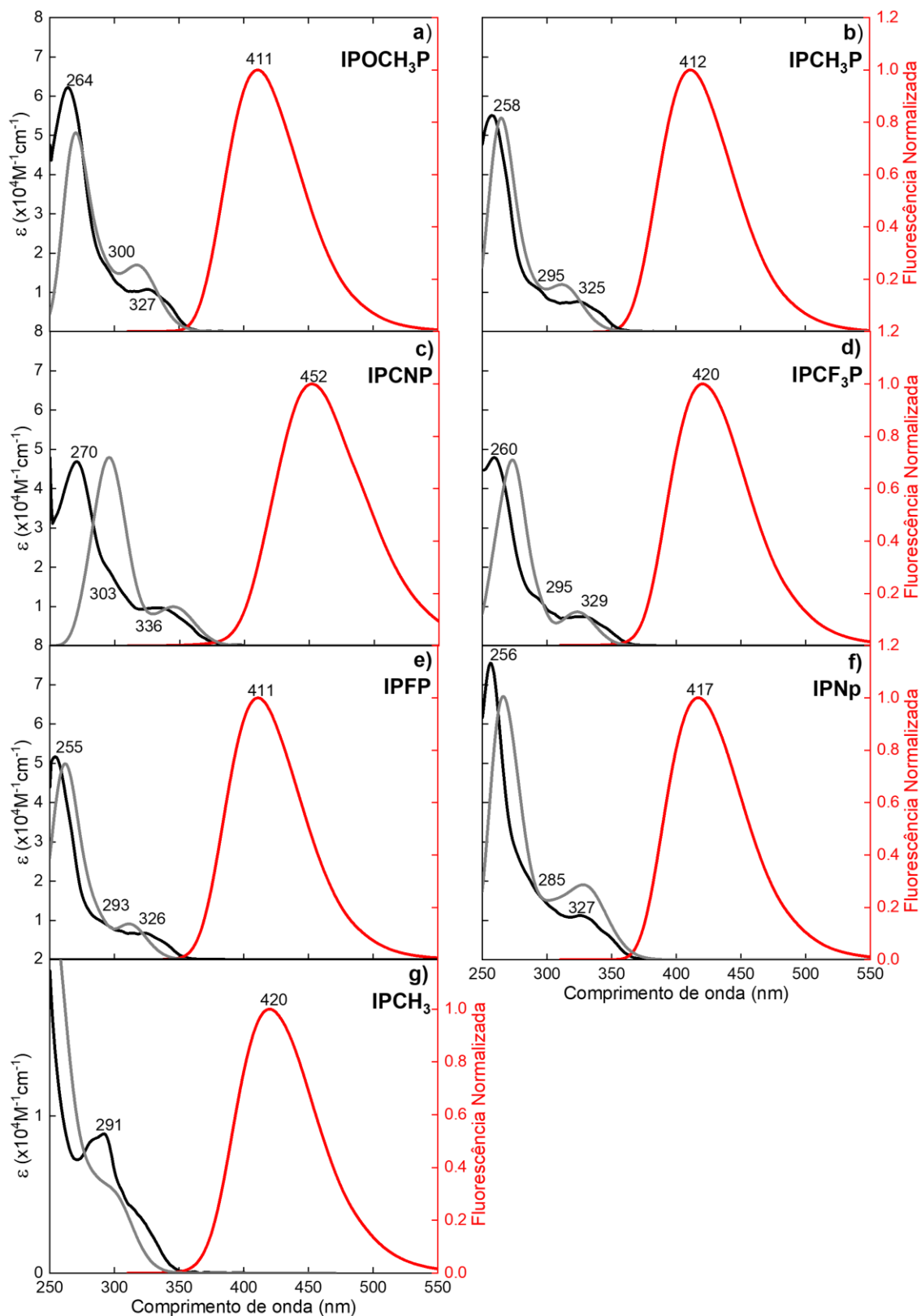


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões acerca das propriedades lineares e não lineares das moléculas derivadas de imidazo[1,2-*a*]piridina. Inicialmente, serão apresentadas as propriedades lineares, utilizando a metodologia descrita no capítulo anterior. Esses resultados são extremamente importantes para compreender a estrutura eletrônica dos compostos e contribuirão para o entendimento dos processos não lineares. Em seguida, serão apresentados os resultados e discussões sobre a absorção de dois fótons, obtidos pela técnica de Varredura-Z, e o modelo teórico SOES utilizado para ajustar o espectro de seção de choque de dois fótons.

### 4.1 Absorção de um fóton e emissão de fluorescência

A **Figura 12** (linhas pretas) apresenta os espectros de absorção de um fóton obtidos para os derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina dissolvidos em DMSO. Os espectros mostram três regiões bem definidas na janela espectral do ultravioleta e visível (UV-Vis), com comportamentos distintos, que provavelmente estão associados a três bandas eletrônicas. Exceto para a estrutura de referência, a **IPCH<sub>3</sub>**, na qual foi observada apenas uma banda na região do UV-Vis. A primeira banda eletrônica, de menor energia, está localizada em aproximadamente 328 nm (3,8 eV) e possui uma absorvidade molar na ordem de  $0,9 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$ . Essa banda está relacionada a uma transferência de carga intramolecular, conforme observado nos OMF (mostrado mais adiante na **Figura 14**), sendo predominantemente descrita pela excitação eletrônica do orbital molecular ocupado mais energético (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o orbital molecular não ocupado menos energético (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). As outras duas bandas eletrônicas se situam em torno de 295 nm e 260 nm (4,2 eV e 4,8 eV), respectivamente, com absorvidades molares da ordem de  $1,0 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$  e  $5,9 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$ , descritas por excitações eletrônicas envolvendo orbitais moleculares mais internos.<sup>119</sup> É importante destacar que todas as bandas de absorção identificadas são, em grande maioria, de natureza  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>119</sup> Além disso, esses espectros estão em concordância com os resultados obtidos para outros derivados de IP.<sup>39,119,126</sup>



**Figura 12** – Espectros de emissão de fluorescência (linha vermelha) e absorção de um-fóton, experimental (linha preta) e teórico (linha cinza), dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina. Os valores correspondem aos máximos das bandas de absorção e emissão.

Fonte: Elaborada pelo autor

Segundo reportado por Peral F. *et al.*<sup>126</sup>, o espectro de A1F do *core* da imidazo[1,2-*a*]piridina está situado na região espectral de 190 – 350 *nm*, sendo que a transição de maior energia ocorre em torno de 220 *nm*. Devido à semelhança no espectro de absorção linear da **IPCH<sub>3</sub>** e do *core* da IP na faixa espectral analisada aqui, sugere-se que os grupos metil (CH<sub>3</sub>) e ariltiol não tiveram influências significativas na absorção. Em outras palavras, eles não alteram a energia dos orbitais moleculares, pelo menos no que se refere aos OMF. Em contrapartida, os compostos que contêm naftaleno ou anel fenólico, com seus grupos periféricos, apresentam uma diminuição na energia de transição molecular, resultando em um deslocamento para o vermelho nas bandas de absorção, com maior influência na transição de maior energia. Esse comportamento está relacionado com o aumento da conjugação molecular efetiva proporcionado por esses substituintes.<sup>1</sup>

Devido aos diferentes grupos periféricos substituídos na estrutura principal, foram observadas mudanças na posição espectral e na intensidade das bandas de absorção. Foi observado um desvio para o vermelho em função da capacidade em retirar ou doar elétrons dos GDE e GRE, sendo em média 0,1 *eV* para as três transições eletrônicas. Esse efeito ocorre devido à interação entre a parte doadora ou aceitadora com o *core* da IP, o que leva à formação de um novo orbital molecular de menor energia.<sup>22,69</sup> Esse comportamento será mostrado mais adiante na diferença de energia entre os orbitais de fronteira. Por outro lado, a **IPNp** apresentou a maior intensidade de transição, o que pode ser atribuído ao grupo naftaleno adicionado na posição C-2 da IP, aumentando a conjugação efetiva da molécula e, conseqüentemente, a absorvidade molar, como observado em outros sistemas moleculares.<sup>1,27</sup>

A **Figura 12** (linhas cinzas) apresenta também o espectro teórico de A1F em meio solvente DMSO. Na **Tabela 3**, são mostradas as forças de oscilador efetivas e os comprimentos de onda de transição correspondentes. De maneira geral, os resultados teóricos de A1F apresentaram uma boa concordância com os experimentais, em termos de intensidade de transição e posição espectral. Através da abordagem utilizada foi possível identificar três bandas eletrônicas efetivas e somente uma para a **IPCH<sub>3</sub>**, confirmando a hipótese inicial. Além disso, as transições teóricas demonstraram que há um deslocamento para o vermelho quando a força dos grupos doadores e retiradores de elétrons aumenta, o mesmo comportamento observado nos espectros experimentais.

Observou-se, ainda, que a banda de menor energia simulada apresentou um desvio em relação ao experimental, sendo que o desvio máximo foi de 14 *nm* (0,16 *eV*) para a **IPCNP** e **IPFP**, e mínimo de 2 *nm* (0,02 *eV*) para a **IPNp**. O mesmo ocorreu para as outras duas bandas eletrônicas, enquanto a banda de maior energia apresentou um deslocamento batocrômico para

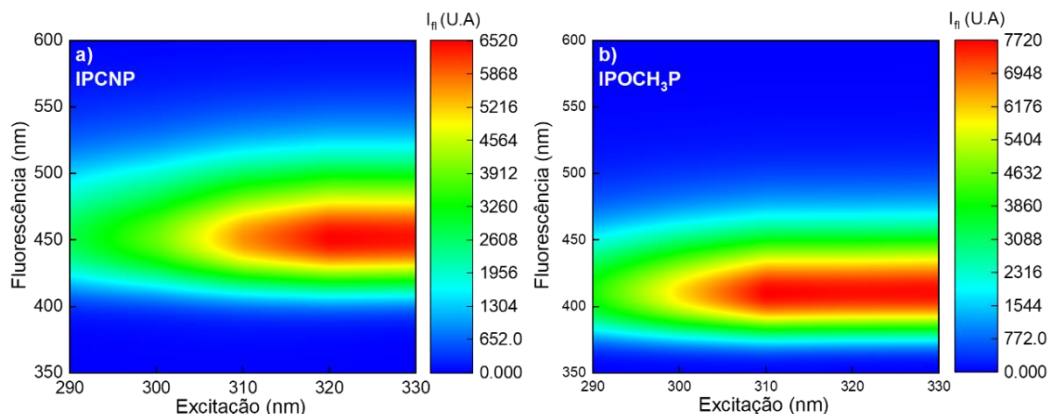
todas as moléculas: no máximo 26 nm (0,4 eV) para **IPCNP** e no mínimo 5 nm (0,09 eV) para a **IPOCH<sub>3</sub>P**. As diferenças encontradas aqui entre os resultados teóricos e experimentais eram esperadas e estão dentro dos erros para cálculos do tipo TD-DFT.<sup>88,127-128</sup>

**Tabela 3** – Forças de oscilador efetivas e seus respectivos comprimentos de onda de transição, obtidos teoricamente, para os derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.

Compostos	$\lambda_{S_0 \rightarrow S_1}$ (nm)	$f_{S_0 \rightarrow S_1}$	$\lambda_{S_0 \rightarrow S_2}$ (nm)	$f_{S_0 \rightarrow S_2}$	$\lambda_{S_0 \rightarrow S_3}$ (nm)	$f_{S_0 \rightarrow S_3}$
<b>IPCH<sub>3</sub></b>	296	0,175	---	---	---	---
<b>IPCNP</b>	350	0,108	334	0,0531	296	0,949
<b>IPCF<sub>3</sub>P</b>	323	0,145	291	0,148	272	0,877
<b>IPFP</b>	312	0,151	287	0,082	262	1,022
<b>IPOCH<sub>3</sub>P</b>	319	0,288	291	0,187	269	0,868
<b>IPCH<sub>3</sub>P</b>	313	0,201	287	0,128	265	1,011
<b>IPNp</b>	329	0,353	298	0,213	266	1,344

Fonte: Elaborada pelo autor

A **Figura 12** (linhas vermelhas) apresenta os espectros de emissão de fluorescência para todos os compostos investigados em meio solvente DMSO. As moléculas foram excitadas em 325 nm, exceto **IPCH<sub>3</sub>**, que foi excitado em 290 nm. Os valores máximos de fluorescência variam de 411 nm a 452 nm (3,0 a 2,7 eV), com espectros relativamente largos na região do UV-Vis. Na **Figura 13**, é possível verificar que a emissão de fluorescência é independente do comprimento de onda de excitação, confirmando a regra de Kasha<sup>129-131</sup> e evidenciando a pureza da emissão. Vale destacar que esses espectros são muito similares aos relatados para outros derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.<sup>39,119,132</sup> Além disso, verificou-se que, para os compostos com GRE, houve um deslocamento para o vermelho nos espectros de emissão, com variação de 0,3 eV ao substituir o flúor pelo ciano; esse efeito não foi tão evidente para as moléculas contendo GDE.



**Figura 13** – Mapa de fluorescência das moléculas **IPCNP** e **IPOCH<sub>3</sub>P** em relação ao comprimento de onda de excitação, evidenciando a independência da posição espectral de emissão em relação à excitação.

Fonte: Elaborada pelo autor

O deslocamento para o vermelho observado na fluorescência dos compostos com GRE pode ser explicado pela presença do substituinte ciano, que tem um efeito indutivo mais forte do que o flúor (com  $\sigma_p = 0,7$  e  $\sigma_p = 0,1$ , respectivamente), resultando em uma solvatação mais extensa no estado excitado na molécula **IPCNP** em comparação com a **IPFP**, levando a um maior deslocamento na fluorescência.

Ao analisar a emissão máxima de fluorescência e o pico da banda de absorção de menor energia (*Stokes shift*), observou-se uma diferença, em energia, de aproximadamente  $0,9 \text{ eV}$  (Tabela 4), indicando um considerável *Stokes shift*.<sup>133</sup> Essa diferença pode ser atribuída a mudanças conformacionais e/ou eletrônicas das moléculas do soluto, que promovem uma reorganização do ambiente solvente, estabilizando a energia do estado excitado do soluto em maior extensão do que seu estado fundamental.<sup>126,133-134</sup>

**Tabela 4** – Stokes shift dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.

Propriedade	<b>IPCH<sub>3</sub></b>	<b>IPNf</b>	<b>IPCNP</b>	<b>IPCF<sub>3</sub>P</b>	<b>IPFP</b>	<b>IPOCH<sub>3</sub>P</b>	<b>IPCH<sub>3</sub>P</b>
Stokes shift (eV)	1,31	0,82	0,95	0,82	0,79	0,77	0,81

Fonte: Elaborada pelo autor

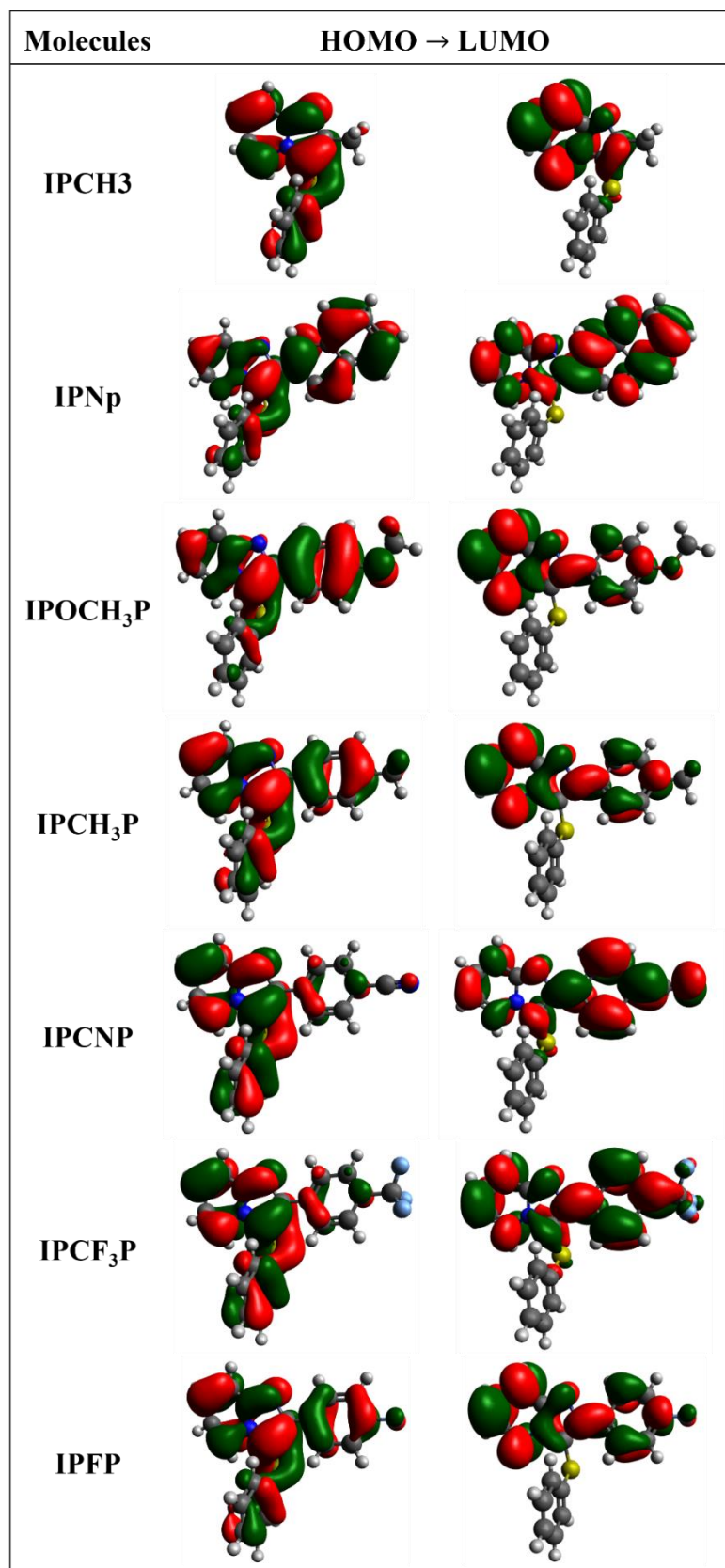
## 4.2 Orbitais moleculares de fronteira (OMF)

Com o objetivo de obter informações adicionais sobre a distribuição eletrônica dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina, foram determinados os orbitais de fronteira desses compostos por meio de cálculos DFT em DMSO. A **Figura 14** apresenta a densidade eletrônica dos orbitais moleculares HOMO e LUMO. Observa-se que os OMF são predominantemente de natureza  $\pi$ , resultado da sobreposição lateral dos orbitais transversais  $p$  de dois átomos

quimicamente envolvidos.<sup>135</sup> Ao analisar o composto de referência (**IPCH<sub>3</sub>**), observou-se um deslocamento da densidade eletrônica do grupo na posição C-3 (grupo ariltiol) para o *core* IP durante a excitação HOMO → LUMO, comportamento esse que ocorre em todos os outros compostos. Nenhuma densidade eletrônica foi observada no sítio CH<sub>3</sub>, o que sugere que o metil tem pouca influência na distribuição de carga da IP, corroborando com o que foi dito anteriormente sobre a possível contribuição desse grupo nas propriedades fotofísicas. A **IPNp** também apresenta esse comportamento, juntamente com uma excitação eletrônica local no grupo naftaleno.<sup>136-137</sup> Por outro lado, moléculas que contêm substituintes com caráter doador e aceitador de elétrons apresentam uma transferência de carga mais acentuada. Ao investigar as moléculas **IPCNp**, **IPCF<sub>3</sub>P** e **IPFP**, que contêm GRE, observou-se que a excitação HOMO → LUMO resulta em um deslocamento da densidade eletrônica em direção às estruturas periféricas e uma diminuição da densidade de carga no *core* IP. Em contraste, os compostos **IPOCH<sub>3</sub>P** e **IPCH<sub>3</sub>P**, que possuem GDE, apresentaram uma transferência da densidade eletrônica em direção à estrutura principal.

A mudança significativa na distribuição de carga dos compostos durante a excitação do HOMO para o LUMO pode ser uma das causas do grande *Stokes shift* observado. Entretanto, esse comportamento não pode ser atribuído exclusivamente à excitação de transferência de carga intramolecular. Deve-se levar em consideração que os compostos podem estar alcançando uma geometria relaxada no estado excitado, o que é acompanhado pela reorganização do solvente e conduz a uma diminuição da energia do estado excitado. Além disso, a **Tabela 5** apresenta a diferença de energia entre os OMF HOMO e LUMO (*gap* de energia,  $\Delta E$ ). Comparando os valores da **IPCH<sub>3</sub>** com as demais moléculas, observou-se uma diminuição na  $\Delta E$  devido à adição dos substituintes, sendo a maior variação de 0,6 eV para a **IPCNp**. Essa diminuição da  $\Delta E$  fortalece a formação de um novo orbital molecular de menor energia, resultando no deslocamento para o vermelho observado nos espectros de A1F.<sup>22</sup>





**Figura 14** – Orbitais moleculares de fronteira (HOMO/LUMO) dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina obtidos através de cálculo TD-PCM-B3LYP/6-311G++(d,p) em meio DMSO.

Fonte: Elaborada pelo autor

**Tabela 5** – *Gap* de energia HOMO/LUMO de todas as amostras de imidazo[1,2-*a*]piridina.

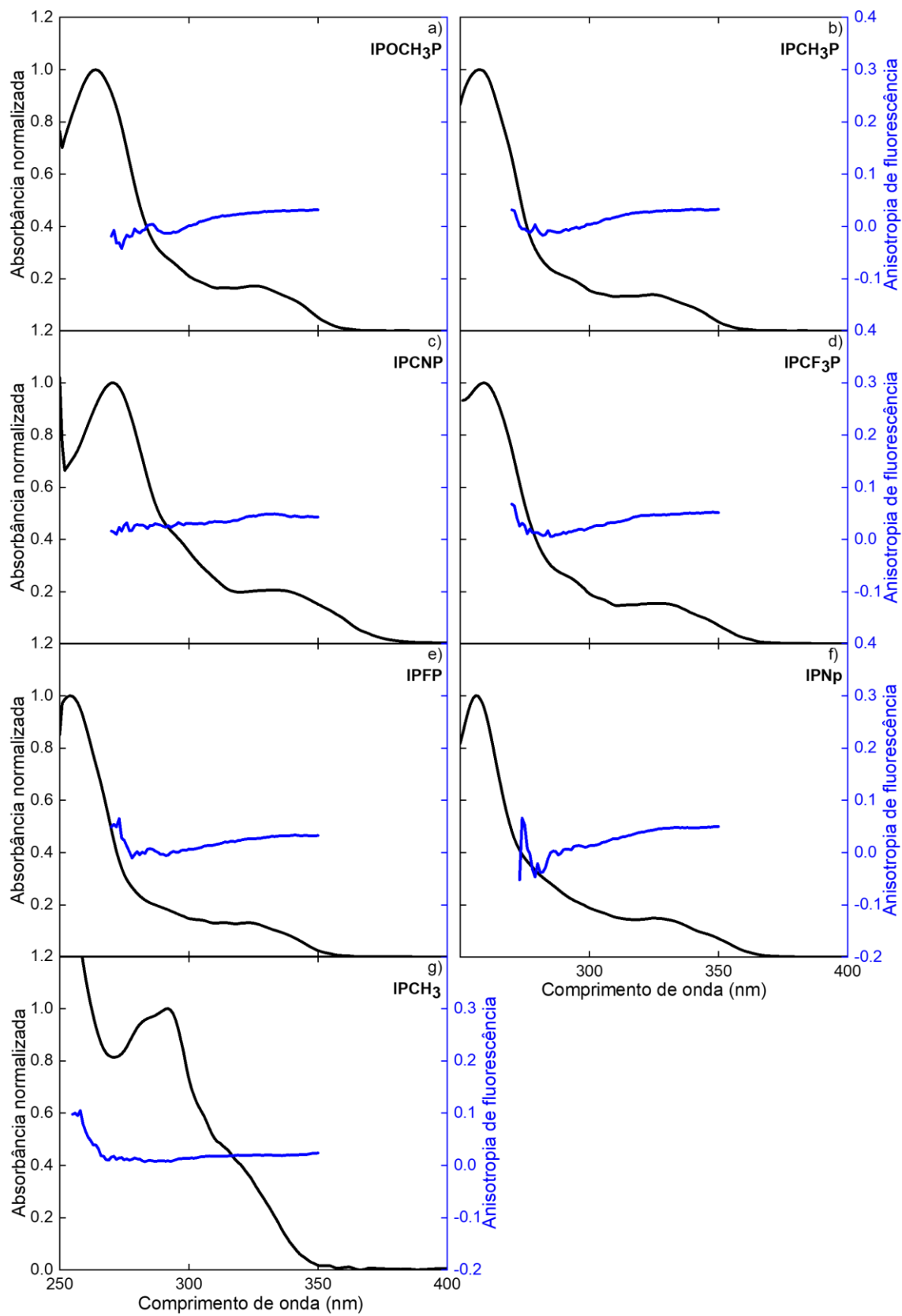
Energia FMO	IPCNP	IPCF <sub>3</sub> P	IPFP	IPCH <sub>3</sub>	IPCH <sub>3</sub> P	IPOCH <sub>3</sub> P	IPNp
$E_{HOMO}$ (eV)	-6,3	-6,3	-6,2	-6,2	-6,1	-6,0	-6,1
$E_{LUMO}$ (eV)	-2,2	-1,9	-1,6	-1,4	-1,6	-1,5	-1,8
$\Delta E$ (eV)	4,1	4,4	4,6	4,7	4,6	4,5	4,2

Fonte: Elaborada pelo autor

### 4.3 Anisotropia de fluorescência

Após confirmar que os compostos têm propriedades emissivas, foram realizadas medidas de anisotropia de fluorescência ( $r(\lambda)$ ) para obter informações adicionais sobre as bandas eletrônicas. Para isso, as amostras foram excitadas de 270 nm a 350 nm e a fluorescência foi coletada para um comprimento de onda fixo correspondente ao máximo da emissão de fluorescência de cada molécula (veja **Figura 12**). A **Figura 15** (linhas azuis) mostra os espectros da anisotropia de fluorescência determinados através da Eq. (72). Entre 315 nm a 350 nm, a  $r(\lambda)$  é caracterizada por valores relativamente constantes e pequenos, variando de 0,01 a 0,05 para a IPCH<sub>3</sub> e IPNp, respectivamente (**Tabela 6**), correspondente aos valores no *plateau*. Por outro lado, para comprimentos de onda menores que 315 nm, a anisotropia varia de forma mais abrupta, exceto para a IPCH<sub>3</sub>, em que a  $r(\lambda)$  se mantém praticamente constante em toda a banda eletrônica.

A equação microscópica da anisotropia,  $r(\lambda) = \frac{2}{5} \left( \frac{3\cos^2(\beta(\lambda)) - 1}{2} \right)^{90}$ , indica que o único parâmetro variável com o comprimento de onda de excitação é o ângulo  $\beta(\lambda)$ , que é o ângulo entre o momento de dipolo de absorção e emissão. Quando a anisotropia de fluorescência é constante em uma faixa espectral, isso significa que o ângulo  $\beta(\lambda)$  é invariável nesse mesmo intervalo, indicando que o mesmo estado eletrônico está sendo acessado.<sup>131,138-139</sup> Desta forma, entre 315 – 350 nm, aproximadamente, o estado eletrônico observado refere-se à transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . No entanto, existem alguns fatores que podem influenciar no comportamento da  $r(\lambda)$ , como alargamento e superposição de outros estados excitados.<sup>119,133</sup> Desta forma, a inclinação na anisotropia após 315 nm pode ser explicada pelo início de uma sutil participação do segundo estado excitado ( $S_0 \rightarrow S_2$ ) naquela região espectral.<sup>133</sup> Isso ocorre como resultado da mudança na orientação do momento de dipolo de transição de  $S_0 \rightarrow S_2$  em relação ao momento de dipolo de transição de  $S_0 \rightarrow S_1$ .



**Figura 15** – Espectro da anisotropia de fluorescência (linha azul) para os derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.  
 Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode ser visto na **Tabela 6**, os valores de  $r(\lambda)$  no *plateau* estão próximos de zero (dentro do erro experimental), indicando que tais compostos são influenciados por diversos processos que alteram o ângulo do dipolo de emissão, como a difusão rotacional.<sup>90</sup> Com os valores de  $r(\lambda)$  é possível estimar o ângulo  $\beta(\lambda)$ . Pela **Tabela 6**, pode-se observar que os valores de  $\beta(\lambda)$  são muito próximos de  $54,7^\circ$ , que corresponde ao ângulo quando  $r(\lambda) = 0$ .<sup>90</sup>

**Tabela 6** – Valor de anisotropia de fluorescência na região do *plateau* e o ângulo entre o momento de dipolo de absorção ( $\vec{\mu}_{01}$ ) e emissão.

Anisotropia	IPCH <sub>3</sub>	IPNp	IPCNp	IPCF <sub>3</sub> P	IPFP	IPOCH <sub>3</sub> P	IPCH <sub>3</sub> P
$r (\times 10^{-3})$	$12 \pm 4$	$50 \pm 8$	$45 \pm 7$	$49 \pm 7$	$31 \pm 5$	$30 \pm 5$	$32 \pm 5$
$\beta$	53,5	49,8	50,3	49,9	51,6	51,7	51,6

Fonte: Elaborada pelo autor

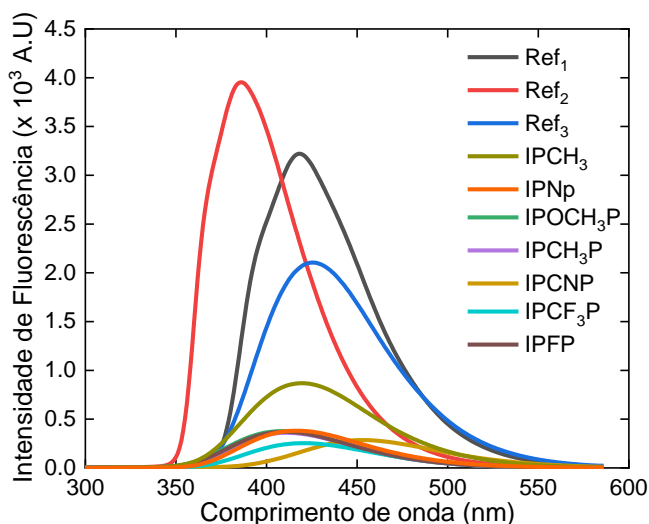
#### 4.4 Eficiência quântica de fluorescência e tempo de vida de fluorescência

Até o momento, apenas o espectro de emissão de fluorescência dos compostos foi apresentado, demonstrando que essa propriedade segue a regra de Kasha. No entanto, é importante determinar o caminho mais provável de relaxação do primeiro estado excitado para o fundamental. Para isso, foi determinada a eficiência quântica de fluorescência  $\phi_{fl}$  dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina em DMSO, utilizando a Eq. (71). Os valores de  $\phi_{fl}$  estão apresentados na **Tabela 7**, enquanto a **Figura 16** mostra os espectros de emissão de fluorescência das amostras (derivados de IP e amostra-padrão), obtidos sob a mesma condição experimental. Os valores de  $\phi_{fl}$  variaram entre 10% e 28%, sendo o menor valor para a **IPCF<sub>3</sub>P** e o maior para a **IPCH<sub>3</sub>**, estando de acordo com aqueles observados para moléculas semelhantes.<sup>39,119,132</sup> Com exceção da **IPCH<sub>3</sub>**, todas as demais moléculas apresentaram  $\phi_{fl}$  na mesma ordem, dentro da precisão experimental. Essa observação sugere que a eficiência quântica de fluorescência sofreu uma influência significativa devido à presença dos substituintes laterais. A substituição do grupo CH<sub>3</sub> pelo naftaleno ou pelos anéis fenólicos resultou em uma extinção da fluorescência de aproximadamente 64% em relação à **IPCH<sub>3</sub>**. Este comportamento pode estar relacionado a alguns possíveis fatores. No entanto, antes de discuti-los, é importante apresentar os resultados de tempo de vida de fluorescência.

**Tabela 7** – Eficiência quântica de fluorescência, tempo de vida de fluorescência e taxa de decaimento radiativo e não-radiativo dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.

Propriedades	IPCH <sub>3</sub>	IPNp	IPCNP	IPCF <sub>3</sub> P	IPFP	IPOCH <sub>3</sub> P	IPCH <sub>3</sub> P
$\phi_{fl}$ (%)	28 ± 3	13 ± 1	12 ± 1	10 ± 1	14 ± 1	16 ± 2	15 ± 1
$\tau_{fl}$ (ns)	6,9 ± 0,7	1,3 ± 0,1	2,1 ± 0,2	1,3 ± 0,1	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2
$k_r$ (× 10 <sup>8</sup> s)	0,4	1,0	0,6	0,8	0,7	0,8	0,8
$k_{nr}$ (× 10 <sup>8</sup> s)	1,0	6,7	4,2	6,9	4,3	4,2	4,7

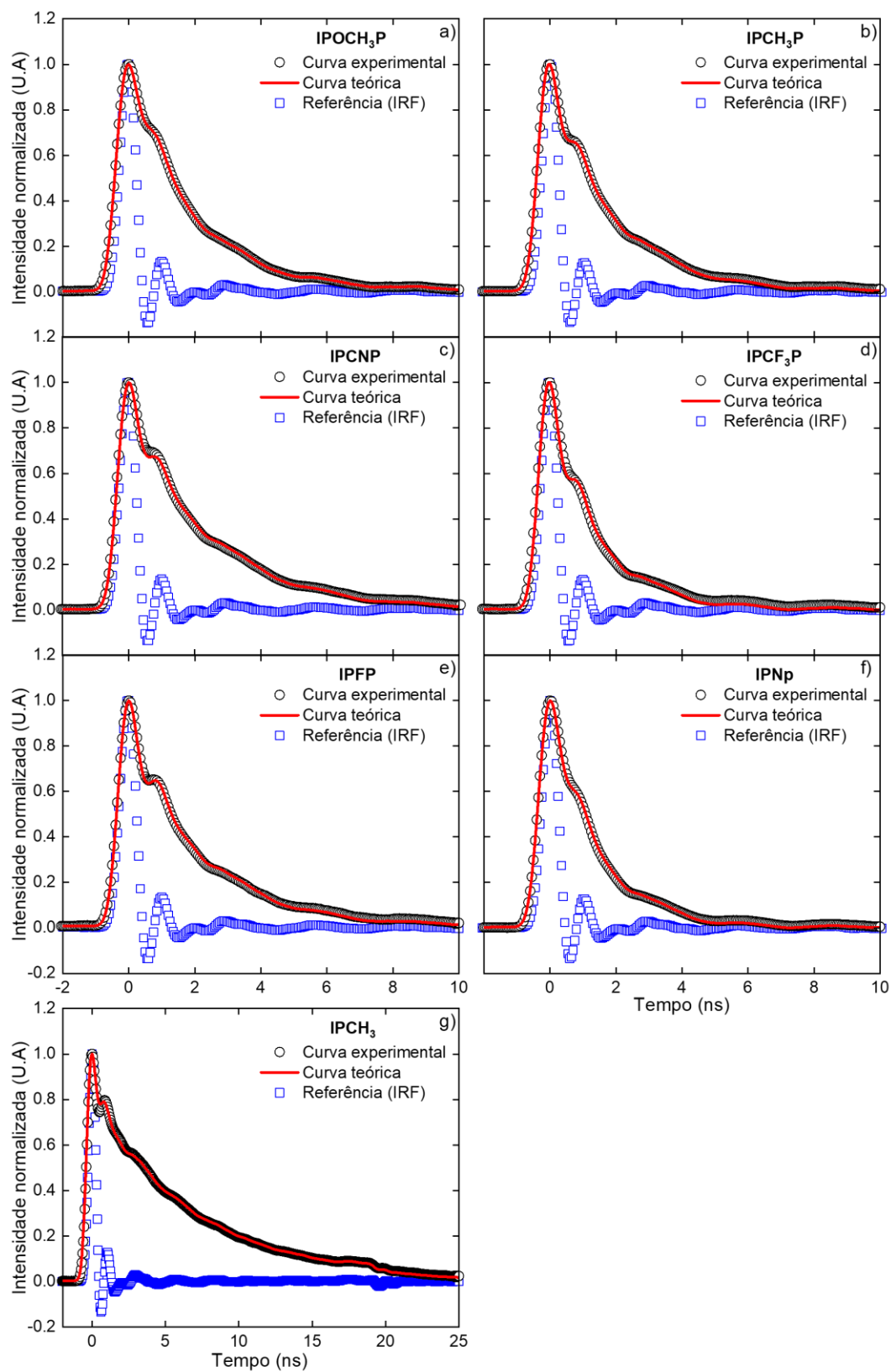
Fonte: Elaborada pelo autor



**Figura 16** – Espectro de fluorescência das amostras padrões (Ref<sub>1</sub>, Ref<sub>2</sub> e Ref<sub>3</sub> são o estilbena, 8i e 8g, respectivamente) e dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.

Fonte: Elaborada pelo autor

O tempo de vida de fluorescência  $\tau_{fl}$  dos compostos estudados foi obtido em meio solvente (DMSO) pela técnica convencional de fluorescência resolvida no tempo, conforme discutido na seção anterior. A **Figura 17** mostra a intensidade de fluorescência em função do tempo, as IRFs e as curvas teóricas. As amostras apresentaram um decaimento monoexponencial dentro da resolução experimental (700 ps). Os valores de  $\tau_{fl}$  variaram entre 1,3 ns até 6,9 ns, estando na mesma ordem dos observados para IP<sup>119,132,140</sup>, e os valores podem ser vistos na **Tabela 5**. Nota-se um comportamento semelhante ao da  $\phi_{fl}$  para o  $\tau_{fl}$ . Quando substituintes maiores são adicionados na posição C-2 do *core* da IP, como o naftaleno ou os anéis fenólicos, as amostras sofrem processos que levam à rápida desativação do estado excitado. Além disso, com base nos valores de  $\phi_{fl}$  e  $\tau_{fl}$ , foi possível calcular as taxas de decaimento radiativo ( $k_r = \frac{\phi_{fl}}{\tau_{fl}}$ ) e não-radiativo ( $k_{nr} = k_r \left( \frac{1}{\phi_{fl}} - 1 \right)$ ) (veja **Tabela 7**).<sup>90</sup> Essas informações são importantes para entender os processos de decaimento do estado excitado.



**Figura 17** – Curva experimental do sinal de fluorescência resolvido no tempo normalizado (círculos pretos) e ajuste de convolução (linhas vermelhas) para todas as amostras de imidazo[1,2-*a*]piridina em DMSO. Os quadrados azuis são os sinais de referência (IRF).

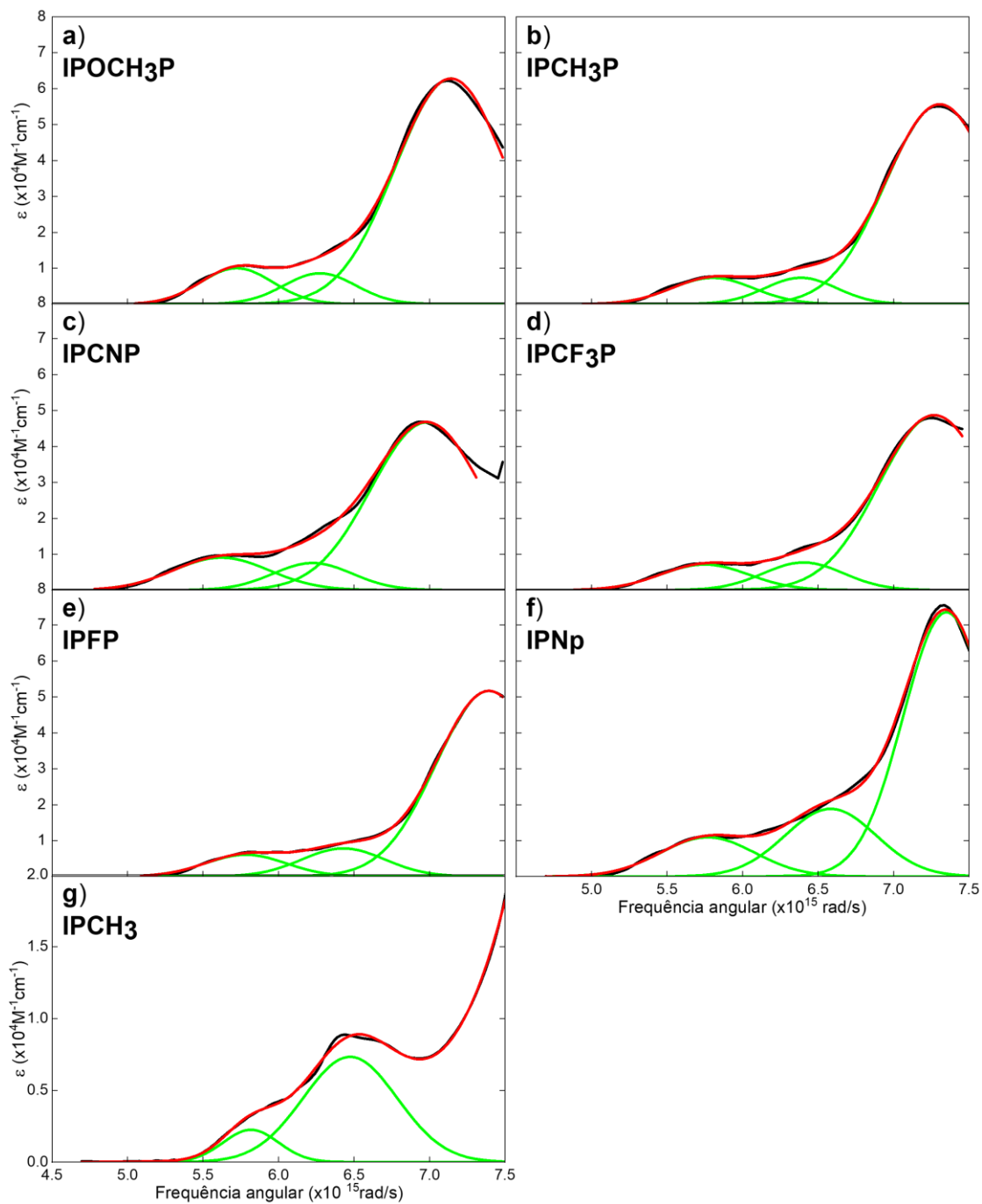
Fonte: Elaborada pelo autor

A diminuição na emissão de fluorescência dos derivados de IP em comparação com a **IPCH<sub>3</sub>** pode ser atribuída a dois processos principais. O primeiro é a transferência de carga intramolecular<sup>36</sup>, que é mais evidente em amostras com grupos doadores e retiradores de elétrons, conforme visto nos OMF. O segundo processo está relacionado à rotação intramolecular<sup>105,141-142</sup> em torno da ligação simples nas posições C-2 e C-3 da estrutura principal. Ambos os efeitos favorecem a desativação do estado excitado de forma não radiativa. Isso é evidenciado pela taxa de decaimento não-radiativa dos compostos, que é em média 5,2 vezes maior do que a da molécula **IPCH<sub>3</sub>**, e em média 6,6 vezes maior que a da taxa de decaimento radiativo. Vale destacar que esses efeitos também podem estar presentes na **IPCH<sub>3</sub>** devido ao grupo ariltiol na posição C-3. Javier C. *et al.*<sup>143</sup> e Haruhiko T. *et al.*<sup>132</sup> relatam que o *core* da imidazo[1,2-*a*]piridina tem um  $\tau_{fl} = 9,3$  ns e uma  $\phi_{fl} = 47\%$ , com  $k_{nr} = 0,6 \cdot 10^8 s^{-1}$  e  $k_r = 0,5 \cdot 10^8 s^{-1}$ . Comparando esses resultados com a da **IPCH<sub>3</sub>**, nota-se um aumento de 60% no canal não-radiativo. Portanto, quando uma estrutura molecular passa por processos que desfavorecem o canal radiativo, isso pode resultar na diminuição da emissão de fluorescência e na rápida desativação do estado excitado.

#### 4.5 Propriedades dipolares

A partir dos espectros de A1F das moléculas derivadas de imidazo[1,2-*a*]piridina foram determinados os momentos de dipolo de transição do estado fundamental para o *i*-ésimo estado excitado ( $|\vec{\mu}_{0i}|$ , para  $i = 1, 2$  e  $3$ ). Para esse fim, foi utilizando a Eq. (70) em conjunto com o método de decomposição Gaussiana, conforme mostrado na **Figura 18**.

A partir da **Tabela 8** é possível visualizar os valores de  $|\vec{\mu}_{0i}|$  para todos os compostos. Os valores médios dos momentos de dipolo de transição são de  $3,2 D$ ,  $2,9 D$  e  $8,0 D$  para  $|\vec{\mu}_{01}|$ ,  $|\vec{\mu}_{02}|$  e  $|\vec{\mu}_{03}|$ , respectivamente. Vale destacar que esses valores concordam com aqueles obtidos através dos cálculos TD-DFT (veja os  $|\vec{\mu}_{0i}^T|$  na **Tabela 8**). Nota-se que as transições eletrônicas de maior energia exibem um momento de dipolo maior do que as demais transições. Isso revela que o estado excitado de maior energia ( $S_3$ ) tem um forte acoplamento com o estado fundamental ( $S_0$ ). Entre as amostras, a **IPNp** apresentou os maiores  $|\vec{\mu}_{0i}|$ , mostrando que o grupo naftaleno aumenta a intensidade de A1F, devido à maior conjugação efetiva desse composto. Além disso, observou-se uma tendência no aumento dos momentos de dipolo de transição em função da capacidade em doar ou retirar elétrons dos GDE e GRE.



**Figura 18** – Decomposição gaussiana dos espectros de absorção de um-fóton dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina. As linhas verdes são as decomposições gaussianas e as vermelhas o resultado da sobreposição dessas curvas.

Fonte: Elaborada pelo autor



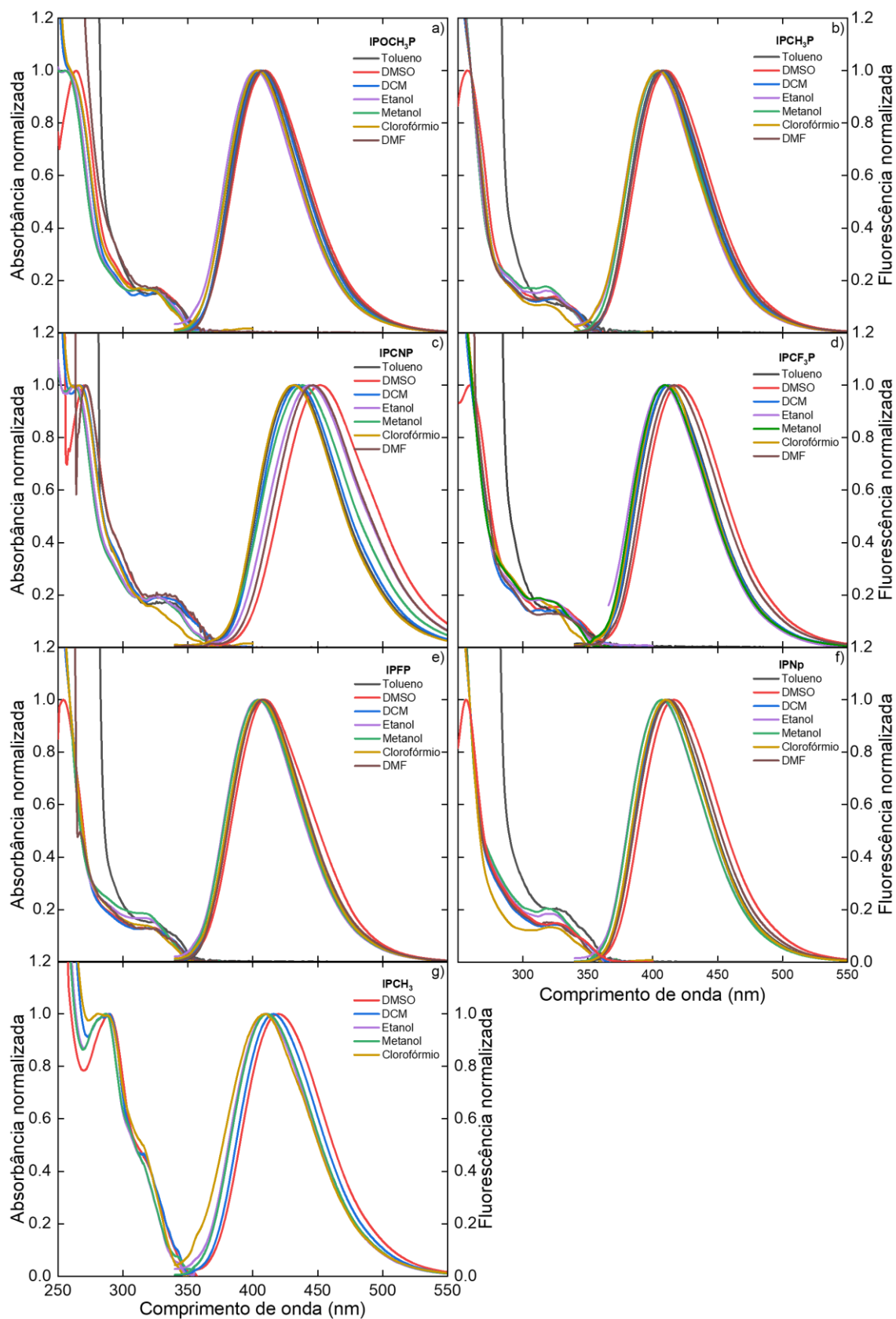
**Tabela 8** – Momentos de dipolo de transição do estado fundamental para o *i*-ésimo estado excitado ( $|\vec{\mu}_{0i}|$ , para  $i = 1, 2$  e  $3$ ) dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.  $|\vec{\mu}_{01}^T|$  são os resultados teóricos.

Propriedades	IPCH <sub>3</sub>	IPNp	IPOCH <sub>3</sub> P	IPCH <sub>3</sub> P	IPCNP	IPCF <sub>3</sub> P	IPFP
$ \vec{\mu}_{01} $ (D)	3,1 ± 0,3	4,0 ± 0,4	3,4 ± 0,3	2,9 ± 0,3	3,5 ± 0,4	2,9 ± 0,3	2,5 ± 0,3
$ \vec{\mu}_{02} $ (D)	--	4,9 ± 0,5	2,2 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,5 ± 0,3	2,6 ± 0,3	2,8 ± 0,3
$ \vec{\mu}_{03} $ (D)	--	8,7 ± 0,9	8,6 ± 0,8	7,9 ± 0,8	7,8 ± 0,8	7,5 ± 0,7	7,4 ± 0,7
$ \vec{\mu}_{01}^T $ (D)	3.0	4.5	4.0	3.3	2.6	2.8	2.8
$ \vec{\mu}_{02}^T $ (D)	--	3.3	3.1	2.6	1.8	2.7	2.0
$ \vec{\mu}_{03}^T $ (D)	--	7.9	6.4	6.9	7.0	6.5	6.7

Fonte: Elaborada pelo autor

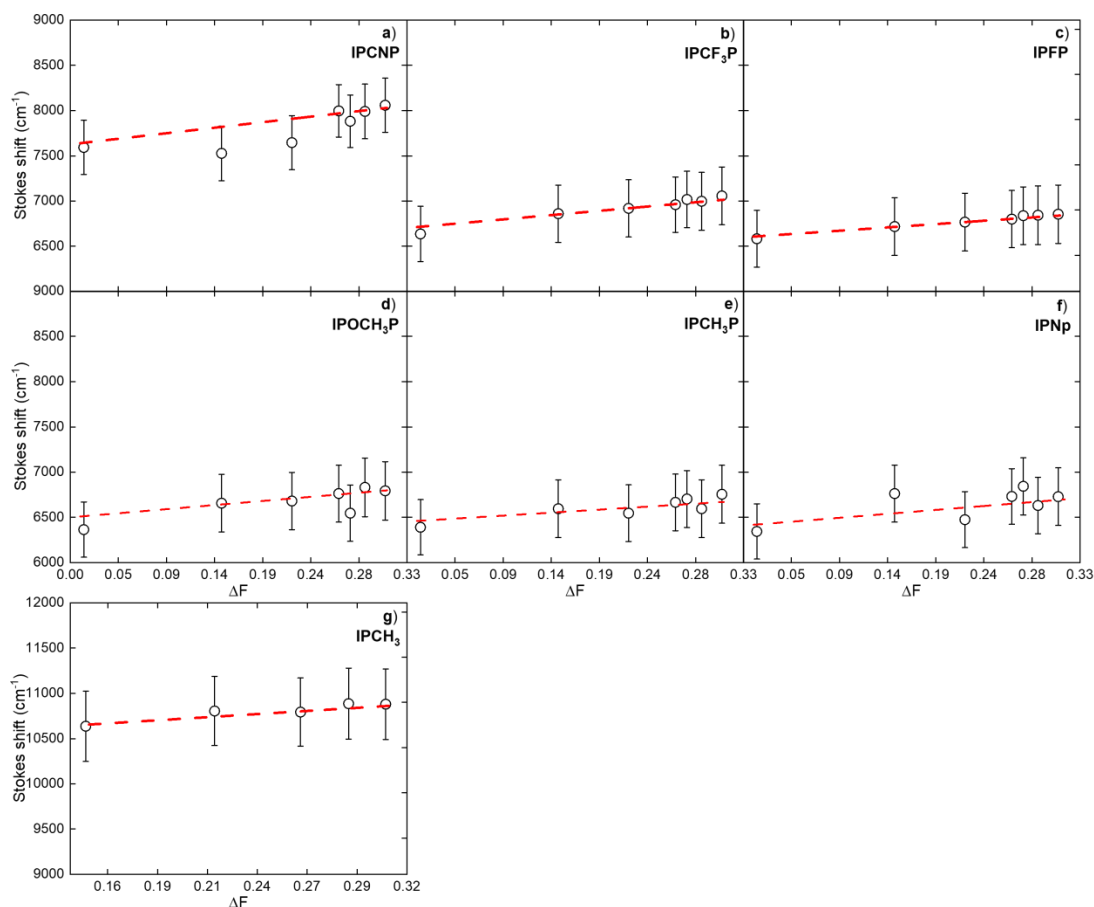
A diferença de momento de dipolo permanente entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental ( $|\Delta\vec{\mu}_{01}|$ ) foi estimada por meio da equação de Lippert-Mataga<sup>104-105</sup>, utilizando o método do deslocamento solvatocrômico<sup>144</sup>. Para isso, os compostos foram diluídos em diferentes solventes, tais como clorofórmio, dimetilsulfóxido (DMSO), diclorometano (DCM), N,N-dimetilmetanamida (DMF), etanol, metanol e tolueno, a fim de determinar o comportamento do *Stokes shift* ( $\Delta\bar{\nu}$ ) em relação à função de polaridade de Lippert-Mataga ( $\Delta F(\epsilon_r, n)$ )<sup>103,145-146</sup>. O espectro de absorção e fluorescência para cada um dos solventes pode ser visto na **Figura 19** e a **Figura 20** mostra o  $\Delta\bar{\nu}$  em função da  $\Delta F(\epsilon_r, n)$ .

A partir da **Figura 20**, nota-se que o  $\Delta\bar{\nu}$  aumenta em função do aumento da  $\Delta F(\epsilon_r, n)$  do solvente. Esse resultado está relacionado com a mudança conformacional e eletrônica das amostras no estado excitado em relação ao estado fundamental, como pode ser visto na **Figura 14**. Observou-se que a variação do *Stokes shift* em relação a  $\Delta F(\epsilon_r, n)$  foi maior para os compostos com forte GDE e GRE, conforme esperado. Apesar disso, a **IPCH<sub>3</sub>** também apresentou uma variação significativa. Entretanto, é importante ressaltar que a determinação da posição do pico da banda de absorção pode ser imprecisa e possivelmente resultar em uma subestimação/superestimação da variação do  $\Delta\bar{\nu}$  em relação à  $\Delta F(\epsilon_r, n)$ . O comportamento quase linear observado na **Figura 20** indica que as interações específicas entre o soluto e o solvente são pouco significativas.<sup>30</sup> Por fim, a partir desse gráfico foi possível estimar o valor de  $\Delta\bar{\nu}/\Delta F(\epsilon_r, n)$  para calcular a  $|\Delta\vec{\mu}_{01}|$  utilizando a equação de Lippert-Mataga, Eq. (74). Os valores obtidos estão listados na **Tabela 9**.



**Figura 19** – Espectros de absorção linear e fluorescência dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina, diluídos em diferentes solventes.

Fonte: Elaborada pelo autor



**Figura 20** – Variação do *Stokes shift* em função da polaridade de Lippert-Mataga (círculos pretos) e os correspondentes ajustes lineares (linhas vermelhas) para determinar o valor de  $\Delta\bar{\nu}/\Delta F$ .

Fonte: Elaborada pelo autor

**Tabela 9** – Propriedades dipolares dos compostos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.

	IPCH <sub>3</sub>	IPNp	IPOCH <sub>3</sub> P	IPCH <sub>3</sub> P	IPCNP	IPCF <sub>3</sub> P	IPFP
$\Delta\bar{\nu}/\Delta F$ ( $cm^{-1}$ )	$1300 \pm 300$	$900 \pm 300$	$900 \pm 200$	$700 \pm 100$	$1300 \pm 400$	$1000 \pm 100$	$750 \pm 90$
$a^3$ ( $\text{Å}^3$ )	$100 \pm 30$	$90 \pm 20$	$80 \pm 20$	$80 \pm 20$	$130 \pm 30$	$90 \pm 20$	$80 \pm 20$
$ \Delta\vec{\mu}_{01} $ ( <i>D</i> )	$3,7 \pm 0,9$	$2,9 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,8$	$3,0 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,3$
$ \vec{\mu} _{00}$ ( <i>D</i> )	$4,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 2,0$	$2,2 \pm 0,7$	$2,3 \pm 0,7$	$8,0 \pm 2,0$	$7,0 \pm 2,0$	$4,0 \pm 1,0$
$ \Delta\vec{\mu}_{02} $ ( <i>D</i> )	--	$3,4 \pm 0,9$	$2,4 \pm 0,7$	$2,7 \pm 0,8$	$2,5 \pm 0,8$	$2,2 \pm 0,7$	$2,1 \pm 0,6$
$ \Delta\vec{\mu}_{03} $ ( <i>D</i> )	--	---	---	---	$3,1 \pm 0,9$	---	---

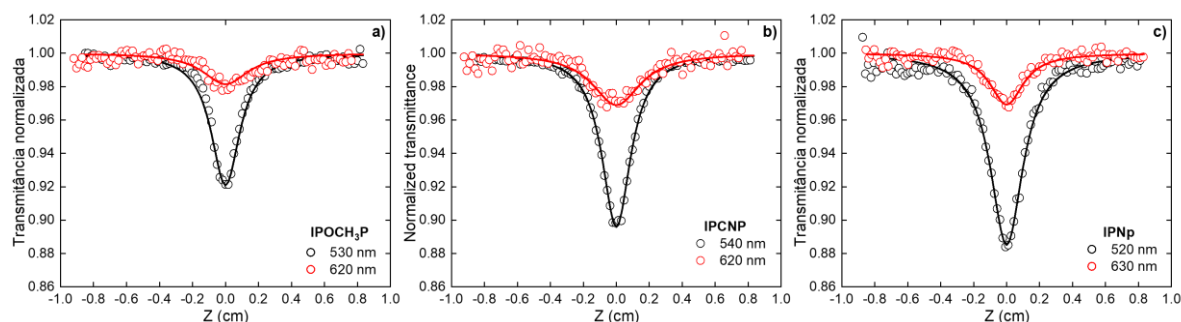
Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores de  $|\Delta\vec{\mu}_{01}|$  apresentaram baixa dispersão entre si, considerando o erro experimental, variando de  $2,3 \pm 0,3 D$  a  $4,0 \pm 0,8 D$ . Apesar disso, observou-se que  $|\Delta\vec{\mu}_{01}|$  tende a aumentar com o aumento do caráter aceitador ou doador de elétrons dos grupos laterais. Isso pode estar relacionado à mudança da distribuição eletrônica dos compostos no estado excitado em relação ao estado fundamental. Adicionalmente, a partir dos espectros de solvatochromismo e da Eq. (75), foram estimados os valores de  $|\Delta\vec{\mu}_{02}|$  e  $|\Delta\vec{\mu}_{03}|$ . No caso de  $|\Delta\vec{\mu}_{03}|$ , foi possível estimá-lo experimentalmente somente para a **IPCNP**, visto que ela foi a

única que apresentou a maior banda de energia para todos os solventes. Para as demais moléculas,  $|\Delta\vec{\mu}_{03}|$  foi estimado utilizando o modelo SOES.

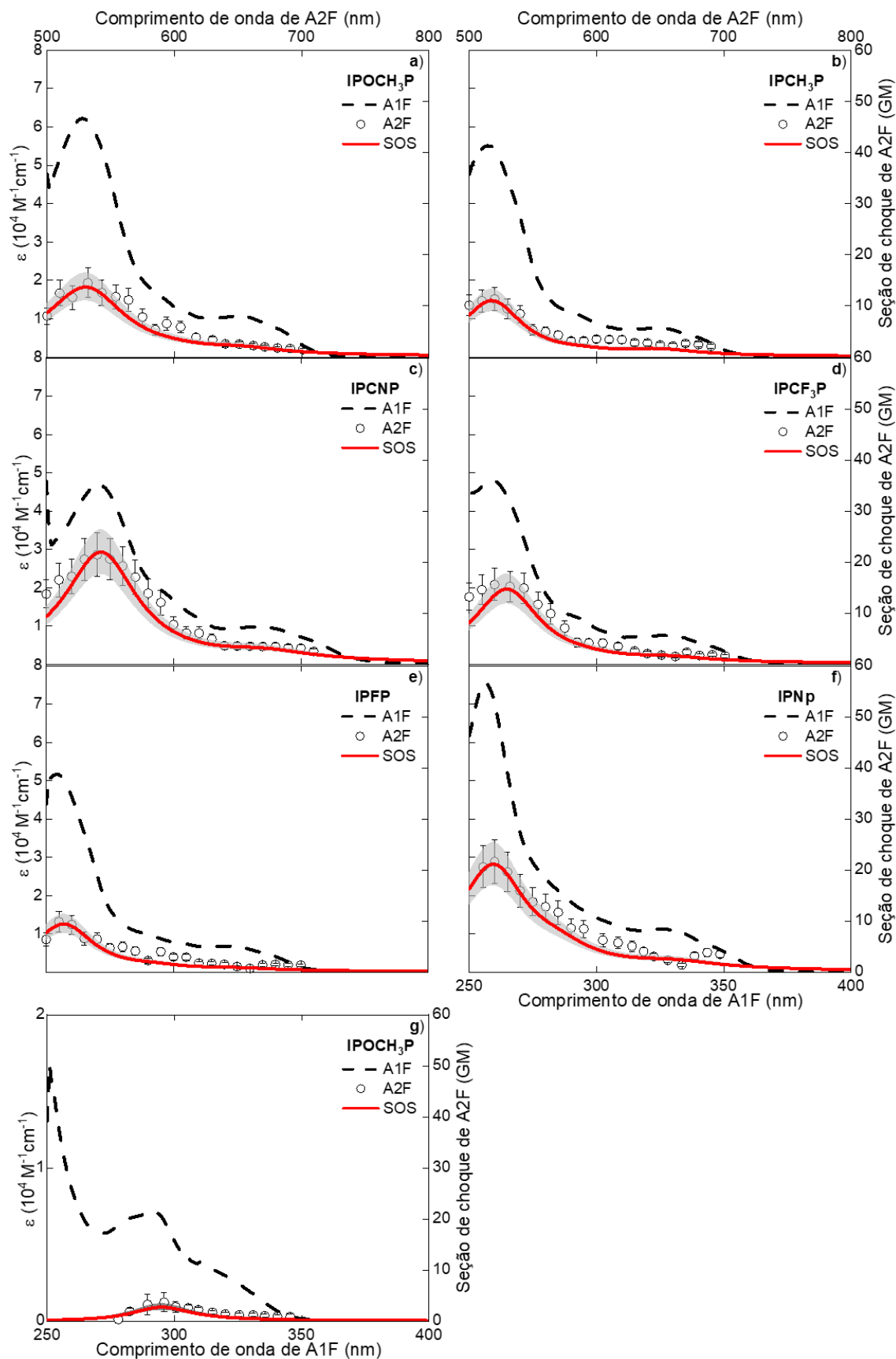
#### 4.6 Absorção de dois fótons

Após a determinação de todas as propriedades lineares dos compostos, foram realizadas medidas de varredura-Z absorptiva para determinar a seção de choque de absorção de dois fótons  $\sigma_{A2F}$  dos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina. Essas medidas foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 500 – 700 nm com uma resolução de 10 nm. Algumas assinaturas típicas de Varredura-Z são mostradas na **Figura 21** para os compostos **IPOCH<sub>3</sub>P**, **IPCNP** e **IPNp**. A **Figura 22** apresenta os espectros de  $\sigma_{A2F}$  (círculos pretos) juntamente com o correspondente espectro linear (linhas tracejadas pretas), para facilitar a comparação. O eixo superior refere-se ao comprimento de onda do laser, enquanto o eixo inferior ao comprimento de onda de transição.



**Figura 21** – Curvas típicas de varredura-Z absorptiva para diferentes comprimentos de feixe laser. Os círculos representam as curvas experimentais e as linhas sólidas representam a curva teórica obtida pelo ajuste da Eq. (86).

Fonte: Elaborada pelo autor



**Figura 22** – Espectro de seção de choque de A2F (círculos pretos), ajuste SOES (linhas vermelhas) e A1F (linhas pretas tracejadas) obtidas para os derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.

Fonte: Elaborada pelo autor

Conforme discutido sobre a regra de seleção de dipolo, é esperado que, para moléculas orgânicas com assimetria de carga, os estados eletrônicos acessados por um fóton sejam também acessados por dois fótons. Isso ocorre porque, nesse caso, não é possível definir com precisão a paridade dos estados eletrônicos.<sup>62</sup> As amostras estudadas apresentam grupos com caráter doador ou retirador de elétrons em suas extremidades, formando assim uma estrutura dipolar e dando a elas uma falta de simetria de carga. Essa característica foi observada nos orbitais moleculares e também nos valores de  $|\Delta\vec{\mu}| \neq 0$ . Dito isso, espera-se que os estados permitidos por A1F sejam permitidos por A2F para os compostos estudados.

A partir da **Figura 22**, observa-se que as amostras apresentaram um comportamento similar na região espectral de 500 nm a 700 nm (2,5 eV a 1,8 eV) para o espectro de A2F em comparação com o espectro de A1F. Os maiores valores de seção de choque de A2F foram encontrados na banda de maior energia, cerca de 528 nm (2,3 eV), com  $\sigma_{A2F}$  variando de  $10 \pm 2 GM$  a  $22 \pm 4 GM$ . Para o **IPCH<sub>3</sub>** foi observado uma banda A2F em 590 nm (2,1 eV) com um  $\sigma_{A2F}$  de aproximadamente  $3 \pm 1 GM$ , na mesma ordem de  $\sigma_{A2F}$  da banda de menor energia dos demais compostos. Além disso, as seções de choque de A2F são consistentes com as obtidas para outros derivados de IP e moléculas similares.<sup>39,133,147-149</sup> Firmansyah D. *et al.*<sup>39</sup> mostraram que para uma estrutura semelhante à da molécula **IPCNP**, o valor de  $\sigma_{A2F}$  é em torno de 18 GM, o que está de acordo com os resultados observados aqui, dentro do erro experimental.

Analisando os compostos contendo GRE e GDE, pode-se observar um aumento na  $\sigma_{A2F}$  em relação à capacidade dos grupos laterais em doar ou retirar elétrons, onde a seção de choque de A2F aumenta na seguinte ordem: **IPCNP** > **IPCF3P** > **IPFP** (para compostos com GRE) e **IPOCH<sub>3</sub>P** > **IPCH<sub>3</sub>P** (para compostos com GDE). Esse resultado revela uma forte correlação entre a  $\sigma_{A2F}$  e a capacidade dos GRE e GDE inseridos no *core* da IP. Esse comportamento está associado a um aumento na polarizabilidade induzida por tais grupos laterais, resultando em uma melhora na resposta óptica não linear. Além disso, o **IPNp** apresentou um  $\sigma_{A2F}$  com a mesma ordem de grandeza da **IPCNP**, o que, neste caso, está relacionado a uma maior conjugação molecular efetiva e coplanaridade devido ao substituinte naftaleno.<sup>36</sup> É interessante notar que o aumento na A2F pode ser alcançado com sistemas conjugados menores, contanto que possuam fortes grupos doadores ou retiradores de elétrons em posições adequadas.<sup>31,150</sup> De fato, já foi demonstrado que é possível obter um aumento de até 12 vezes na seção de choque de dois fótons em compostos monossustituídos.<sup>30</sup>

Os maiores valores de seção de choque de A2F ocorrem na banda de maior energia, comportamento também observado para A1F. Esse padrão pode estar associado ao forte

acoplamento entre o estado fundamental e o terceiro estado excitado, devido aos notáveis valores de  $|\vec{\mu}_{03}|$ . Além disso, é possível que o terceiro estado excitado esteja acoplado a outros estados, o que favorece ainda mais a A2F nessa região. As propriedades dipolares relacionadas a esse tipo de acoplamento não são facilmente obtidas diretamente, mas podem ser estimadas pelo modelo fenomenológico SOES.

#### 4.7 Modelo SOES

A fim de obter uma melhor compreensão do processo de A2F, utilizou-se a abordagem SOES. Nesse modelo, considerou-se um sistema eletrônico com quatro níveis de energia, sendo um estado fundamental e três estados excitados, conforme descrito na Eq. (88)<sup>74,151</sup>

$$\sigma_{2PA} = \frac{2}{5} \frac{(2\pi)^2}{(cnh)^2} L^4 \frac{1}{\pi} \left[ \frac{(\Delta\mu_{01}\mu_{01})^2 G_{01}}{(v_{01} - 2\nu)^2 + G_{01}^2} + \frac{(\Delta\mu_{02}\mu_{02})^2 G_{02}}{(v_{02} - 2\nu)^2 + G_{02}^2} + \frac{(\Delta\mu_{03}\mu_{03})^2 G_{03}}{(v_{03} - 2\nu)^2 + G_{03}^2} \right. \\ \left. + \frac{\mu_{13}\mu_{01}^2 G_{03}}{(v_{01} - \nu)^2 + G_{01}^2} + \frac{(\Delta\mu_{03}\mu_{01}\mu_{03}\mu_{13})G_{03}}{(v_{03} - 2\nu)^2 + G_{03}^2} \right] \quad (88)$$

nessa equação,  $c$ ,  $n$  e  $h$  são a velocidade da luz, índice de refração do meio solvente, e a constante de Planck, respectivamente.  $L$  é o fato de campo local de Onsager.  $\nu_{0n}$  e  $G_{0n}$  ( $n = 1, 2$  e  $3$ ) são a frequência de transição e a meia largura à meia altura das bandas de absorção, respectivamente. Essa equação é obtida ao expandir a Eq. (66) para o caso de um sistema de quatro níveis de energia. Na Eq. (88), os três primeiros termos entre colchetes representam a contribuição dipolar do primeiro, segundo e terceiro estado excitado, respectivamente.<sup>70</sup> O quarto e quinto termo referem-se ao acoplamento entre os estados excitados (termo de quatro estados) e à interferência entre todas as partes.<sup>70</sup> É necessário salientar que o termo que contém o momento de dipolo de transição do primeiro estado excitado para o segundo estado excitado ( $|\vec{\mu}_{12}|$ ) foi desconsiderado devido aos valores próximos de zero obtidos durante o ajuste.

O ajuste do modelo SOES foi feito utilizando os parâmetros determinados previamente a partir das propriedades lineares, como  $|\vec{\mu}_{0n}|$ ,  $|\Delta\vec{\mu}_{0n}|$  e  $G_{0n}$  ( $n = 1, 2$  e  $3$ ). Primeiramente, foi realizado o ajuste para a **IPCNP**, onde o único parâmetro de ajuste foi o momento de dipolo de transição do primeiro estado excitado para o terceiro estado excitado ( $|\vec{\mu}_{13}|$ ). Em seguida, realizou-se o ajuste para as demais moléculas, tendo como parâmetro de ajuste a  $|\Delta\vec{\mu}_{03}|$  e o  $|\vec{\mu}_{13}|$ . Embora a  $|\Delta\vec{\mu}_{03}|$  tenha sido deixado como parâmetro de ajuste, o seu valor foi restrito a ser menor do que o da **IPCNP**. A razão para adotar tal critério é que as outras moléculas investigadas possuem substituintes doadores ou aceitadores, que, em módulo, são mais fracos,

conforme evidenciado pelo parâmetro de Hammett. A **Tabela 10** mostra as  $G_{0n}$  utilizadas no ajuste e as propriedades dipolares determinadas pelo SOES.

**Tabela 10** – Valores de largura de linha ( $G_{0n}$ ) utilizados no ajuste SOES e propriedades dipolares ( $|\Delta\vec{\mu}_{03}|$  e  $|\vec{\mu}_{13}|$ ) determinadas pelo modelo.

	<b>IPCH<sub>3</sub></b>	<b>IPNp</b>	<b>IPOCH<sub>3</sub>P</b>	<b>IPCH<sub>3</sub>P</b>	<b>IPCNP</b>	<b>IPCF<sub>3</sub>P</b>	<b>IPFP</b>
$G_{01}(10^{13} \text{ Hz})$	$5,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$
$G_{02}(10^{13} \text{ Hz})$	---	$6,0 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,5$
$G_{03}(10^{13} \text{ Hz})$	---	$7,0 \pm 0,7$	$8,0 \pm 0,8$	$7,0 \pm 0,7$	$7,0 \pm 0,7$	$7,0 \pm 0,7$	$7,0 \pm 0,7$
$ \Delta\vec{\mu}_{03}^{SOES}  (D)$	---	2,0	2,4	2,1	3,1	2,8	2,0
$ \vec{\mu}_{13}^{SOES}  (D)$	---	5,2	4,5	3,8	5,5	4,8	4,3

Fonte: Elaborada pelo autor

A partir da **Figura 22** (linha vermelha) é possível observar que o modelo SOES com quatro níveis de energia é adequado para descrever o processo de A2F dos derivados de IP, considerando o erro experimental. Além disso, pode-se notar que os valores de  $|\vec{\mu}_{13}|$  são consideráveis. Portanto, com base no modelo SOES, foi possível identificar que a terceira banda de absorção apresenta o maior  $\sigma_{A2F}$ , devido ao forte acoplamento eletrônico entre o primeiro e o terceiro estado excitado, bem como ao forte acoplamento eletrônico entre o estado fundamental e o terceiro estado excitado.



## 5 CONCLUSÃO

Nesta dissertação foram investigadas as propriedades ópticas lineares e não lineares de diferentes compostos dissolvidos em DMSO. Realizou-se uma análise comparativa entre sete derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina, incluindo uma estrutura base de referência e seis amostras contendo diferentes grupos periféricos doadores ou retiradores de elétrons, assim como uma com maior conjugação efetiva. Por meio de uma série de técnicas espectroscópicas lineares, foram investigados os principais efeitos e a influência desses grupos laterais nas propriedades ópticas lineares das amostras. O espectro de A1F revelou que a molécula de referência (**IPCH<sub>3</sub>**) apresentava apenas uma banda eletrônica na região espectral analisada, enquanto as demais moléculas exibiam três bandas. Esse comportamento foi associado à maior conjugação efetiva presente nessas amostras, proporcionada pelo naftaleno e pelos anéis fenólicos, e confirmado por cálculos de química quântica e anisotropia de fluorescência. A análise da anisotropia de fluorescência permitiu definir a região de sobreposição entre a primeira e a segunda banda eletrônica.

A partir dos espectros de emissão de fluorescência, foi observado um *Stokes shift* relativamente amplo, visto que os compostos apresentam uma transferência de carga intramolecular apreciável durante a excitação HOMO-LUMO. A eficiência quântica de fluorescência (10 – 28%) e o tempo de vida de fluorescência (1,3 – 6,9 ns) revelaram que o composto de referência apresenta boas propriedades emissivas. No entanto, para as demais moléculas, a presença dos substituintes naftaleno e anéis fenólicos resultou em um aumento do canal não radiativo, afetando tanto a eficiência quântica de fluorescência quanto o tempo de vida de fluorescência. Esse comportamento foi associado a dois mecanismos de desativação distintos.

Por meio da técnica de varredura-Z absorptiva, foi possível determinar a seção de choque de A2F  $\sigma_{A2F}$  dos sete compostos. Os maiores valores de seção de choque de A2F foram alcançados para a banda de maior energia, em torno de 528 nm, variando de  $10 \pm 2 GM$  a  $22 \pm 4 GM$ . Os compostos **IPCNp**, com o grupo retirador de elétrons CN, e **IPNp**, com o naftaleno que proporciona uma maior conjugação efetiva, apresentaram as maiores A2F. Um dos principais resultados deste trabalho foi demonstrar a forte dependência da  $\sigma_{A2F}$  com a capacidade de doação ou retirada de elétrons pelos grupos periféricos. A partir da determinação das propriedades lineares desses compostos, foi possível aplicar o modelo SOES e, assim, responder por que a banda eletrônica de maior energia possui o maior  $\sigma_{A2F}$ . Essa relação está

associada a um forte acoplamento entre o terceiro estado excitado, o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi contribuir para o avanço do conhecimento das propriedades fotofísicas de sete novos derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina, preenchendo uma lacuna na literatura em relação às características ópticas dessa classe de compostos. Por meio de um estudo espectroscópico detalhado, investigamos a influência de diferentes grupos laterais, buscando estabelecer possíveis estratégias para obter respostas ópticas não lineares promissoras nessa classe de compostos.

## REFERÊNCIAS

- 1 HE, G. S. *et al.* Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. *Chemical Reviews*, v. 108, n. 4, p. 1245–1330, 2008. DOI: 10.1021/cr050054x.
- 2 GUPTA, V. P. Interaction of radiation and matter and electronic spectra. *In: GUPTA, V. P. Principles and applications of quantum chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2016. p.291-337. DOI: 10.1016/b978-0-12-803478-1.00009-1.
- 3 WEINER, J.; HO, P. -T. **Ligh matter interaction**. New York: Wiley, 2003. DOI: 10.1002/9783527617883.
- 4 HECHT, E. **Optics**. 4th ed. Reading: Addison-Wesley, 2002.
- 5 SAMAD, R. *et al.* Ultrashort laser pulses applications. *In: DUARTE, F. J. (ed.). Coherence and ultrashort pulse laser emission*. Rijeka: InTech, 2010. DOI: 10.5772/13095.
- 6 BUTCHER, P. N.; COTTER, D. **The elements of nonlinear optics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. DOI: 10.1017/CBO9781139167994.
- 7 BOYD, R. W. The nonlinear optical susceptibility. *In: BOYD, R. W. Nonlinear optics*. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008. p. 1–67. DOI: 10.1016/B978-0-12-369470-6.00001-0.
- 8 NEW, G. **Introduction to nonlinear optics**. Cambridge: Cambridge: University Press, 2011. DOI: 10.1017/CBO9780511975851.
- 9 BOYD, R. **Nonlinear optics**. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008.
- 10 CORREA, D. S. *et al.* Two-photon polymerization fabrication of doped microstructures. *In: GOMES, A. S. (ed.). Polymerization*. Rijeka: InTech, 2012. p. 13. DOI: 10.5772/36061.
- 11 GÖPPERT-MAYER, M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annalen der Physik*, v. 401, n. 3, p. 273–294, 1931. DOI: 10.1002/andp.19314010303.
- 12 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-Photon Excitation in  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ . *Physical Review Letters*, v. 7, n. 6, p. 229–231, 1961. DOI: 10.1103/PhysRevLett.7.229.
- 13 ABELLA, I. D. Optical Double-Photon Absorption in Cesium Vapor. *Physical Review Letters*, v. 9, n. 11, p. 453–455, 1962. DOI: 10.1103/PhysRevLett.9.453.
- 14 MARUO, S. ; NAKAMURA, O. ; KAWATA, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Optics Letters*, v. 22, n. 2, p. 132–134, 1997. DOI: 10.1364/OL.22.000132.
- 15 MARUO, S.; KAWATA, S. Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication. *Journal of Microelectromechanical Systems*, v. 7, n. 4, p. 411–415, 1998. DOI: 10.1109/84.735349.
- 16 CUMPSTON, B. H. et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional

optical data storage and microfabrication. *Nature*, v. 398, n. 6722, p. 51–54, 1999. DOI: 10.1038/17989.

17 DENK, W.; SVOBODA, K. Photon Upmanship: Why Multiphoton Imaging Is More than a Gimmick. *Neuron*, v. 18, n. 3, p. 351–357, 1997. DOI: 10.1016/S0896-6273(00)81237-4.

18 DROBIZHEV, M. et al. Two-photon absorption properties of fluorescent proteins. *Nature Methods*, v. 8, n. 5, p. 393–399, 2011. DOI: 10.1038/nmeth.1596.

19 BOLZE, F. et al. Molecular photosensitisers for two-photon photodynamic therapy. *Chemical Communications*, v. 53, n. 96, p. 12857–12877, 2017. DOI: 10.1039/C7CC06133A.

20 XU, L. et al. Recent progress in efficient organic two-photon dyes for fluorescence imaging and photodynamic therapy. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 19, p. 6342–6349, 2020. DOI: 10.1039/D0TC00563K.

21 XU, L. et al. The design strategies and applications for organic multi-branched two-photon absorption chromophores with novel cores and branches: a recent review. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 9, n. 5, p. 1520–1536, 2021. DOI: 10.1039/D0TC05910B.

22 BUREŠ, F. Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules. *RSC Adv.*, v. 4, n. 102, p. 58826–58851, 2014. DOI: 10.1039/C4RA11264D.

23 QIAN, G. ; WANG, Z. Y. Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications. *Chemistry - An Asian Journal*, v. 5, n. 5, p. 1006–1029, 2010. DOI: 10.1002/asia.200900596.

24 BRÉDAS, J. L. et al. Third-Order Nonlinear Optical Response in Organic Materials: Theoretical and Experimental Aspects. *Chemical Reviews*, v. 94, n. 1, p. 243–278, 1994. DOI: 10.1021/cr00025a008.

25 PUGH, D. ; MORLEY, J. O. Molecular Hyperpolarizabilities of Organic Materials. In: *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 193–225. DOI: 10.1016/B978-0-12-170611-1.50007-3.

26 ALBOTA, M. et al. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science*, v. 281, n. 5383, p. 1653–1656, 1998. DOI: 10.1126/science.281.5383.1653.

27 KUZYK, M. G. Fundamental limits on two-photon absorption cross sections. *Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 16, p. 8327–8334, 2003. DOI: 10.1063/1.1611474.

28 ABEGÃO, L. M. G. et al. Effective  $\pi$ -electron number and symmetry perturbation effect on the two-photon absorption of oligofluorenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 34, p. 18602–18609, 2021. DOI: 10.1039/D1CP02553H.

29 VIVAS, M. G. et al. Molecular structure - Optical property relationships for a series of non-centrosymmetric two-photon absorbing push-pull triarylamine molecules. *Scientific Reports*, v. 4, p. 27–30, 2014. DOI: 10.1038/srep04447.

30 REBANE, A. et al. Relation between two-photon absorption and dipolar properties in a series of fluorenyl-based chromophores with electron donating or electron withdrawing

substituents. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 17, p. 4255–4262, 2011. DOI: 10.1021/jp200129h.

31 TAN, J. et al. Small molecules of chalcone derivatives with high two-photon absorption activities in the near-IR region. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 15, p. 3256–3267, 2016. DOI: 10.1039/C6TC00382F.

32 XU, W.; CHAN, K. M.; KOOL, E. T. Fluorescent nucleobases as tools for studying DNA and RNA. *Nature Chemistry*, v. 9, n. 11, p. 1043–1055, 2017. DOI: 10.1038/nchem.2859.

33 LANGER, S. Z. et al. Zolpidem and alpidem: two imidazopyridines with selectivity for omega 1- and omega 3-receptor subtypes. *Advances in Biochemical Psychopharmacology*, New York, v. 46, p. 61–72, 1990.

34 LI, Y. et al. A FRET ratiometric fluorescent probe for detection of Hg<sup>2+</sup> based on an imidazo[1,2-a]pyridine-rhodamine system. *Analytica Chimica Acta*, v. 1077, p. 243–248, 2019. DOI: 10.1016/j.aca.2019.05.043.

35 XIAO, S. et al. A novel fluorescent sensor based on imidazo[1,2-a]pyridine for Zn<sup>2+</sup>. *RSC Advances*, v. 6, n. 32, p. 27119–27125, 2016. DOI: 10.1039/c6ra01800a.

36 ZUCOLOTTO COCCA, L. H. et al. Two-photon brightness of highly fluorescent imidazopyridine derivatives: Two-photon and ultrafast transient absorption studies. *Journal of Molecular Liquids*, v. 348, p. 118379, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118379.

37 PELOSI, A. G. et al. Influence of electron-withdrawing groups in two-photon absorption of imidazopyridines derivatives. *Dyes and Pigments*, v. 198, n. November 2021, p. 109972, 2022. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109972.

38 PELOSI, A. G. et al. Effect of peripheral groups on the two-photon brightness of (E)-3-benzyl-6-bromo-2-styryl-3H-imidazo[4,5-b]pyridine derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, v. 358, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119186.

39 FIRMANSYAH, D. et al. Bright, fluorescent dyes based on imidazo[1,2-a]pyridines that are capable of two-photon absorption. *Chemistry, an Asian journal*, Germany, v. 8, n. 6, p. 1279–1294, 2013. DOI: 10.1002/asia.201300058.

40 GOEL, R.; LUXAMI, V.; PAUL, K. Recent advances in development of imidazo[1,2-a]pyrazines: synthesis, reactivity and their biological applications. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 13, n. 12, p. 3525–3555, 2015. DOI: 10.1039/C4OB01380H.

41 PAVLINAC, I. B. et al. Biological Activity of Amidino-Substituted Imidazo [4,5-b]pyridines. *Molecules*, v. 28, n. 1, p. 34, 2022. DOI: 10.3390/molecules28010034.

42 VANDA, D.; ZAJDEL, P. ; SOURAL, M. Imidazopyridine-based selective and multifunctional ligands of biological targets associated with psychiatric and neurodegenerative diseases. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 181, p. 111569, 2019. DOI: 10.1016/j.ejmech.2019.111569.

43 ENGUEHARD-GUEIFFIER, C.; GUEIFFIER, A. Recent Progress in the Pharmacology

of Imidazo[1,2-a]pyridines. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, v. 7, n. 9, p. 888–899, 2007. DOI: 10.2174/138955707781662645.

44 BAGDI, A. K. et al. Synthesis of imidazo[1,2-a]pyridines: a decade update. *Chemical Communications*, v. 51, n. 9, p. 1555–1575, 2015. DOI: 10.1039/C4CC08495K.

45 BAGDI, A. K.; HAJRA, A. Design, Synthesis, and Functionalization of Imidazoheterocycles. *The Chemical Record*, v. 16, n. 4, p. 1868–1885, 2016. DOI: 10.1002/tcr.201600057.

46 RAVI, C.; ADIMURTHY, S. Synthesis of Imidazo[1,2-a]pyridines: C-H Functionalization in the Direction of C-S Bond Formation. *The Chemical Record*, v. 17, n. 10, p. 1019–1038, 2017. DOI: 10.1002/tcr.201600146.

47 SHI, L.; LI, T.; MEI, G. J. Recent advances in transition-metal-free C–H functionalization of imidazo[1,2-a]pyridines. *Green Synthesis and Catalysis*, n. March, 2022. DOI: 10.1016/j.gresc.2022.03.007.

48 FENG, Z. et al. Metal- and additive-free direct C3-aminomethylation of imidazo[1,2-a]pyridines with 1,3,5-triazinanes. *Tetrahedron Letters*, v. 97, p. 153790, 2022. DOI: 10.1016/j.tetlet.2022.153790.

49 NAGARAJAN, N. et al. Highly missive luminogens based on imidazo[1,2-a]pyridine for electroluminescent applications. *Chemistry - An Asian Journal*, v. 9, n. 1, p. 294–304, 2014. DOI: 10.1002/asia.201301061.

50 MUTAI, T. et al. Tuning of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescence of imidazo[1,2-a]pyridine in rigid matrices by substitution effect. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 78, n. 6, p. 2482–2489, 2013. DOI: 10.1021/jo302711t.

51 PATTERSON, J. D.; BAILEY, B. C. Optical properties of solids. In: PATTERSON, J. D.; BAILEY, B. C. *Solid-state physics*, Berlin: Springer, 2018. p. 649–704. DOI: 10.1007/978-3-319-75322-5\_10.

52 WILLS, A. P. The Theory of electrons and Its applications to the phenomena of light and radiant heat. *Science*, v. 31, n. 789, p. 221–223, 1910. DOI: 10.1126/science.31.789.221.b.

53 DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900. DOI: 10.1002/andp.19003060312.

54 CUNHA, R. S. **Nonlinear optics in amyloid plaques and two-dimensional materials**. 2021. 149 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2021.

55 BOYD, R. W. The Intensity-Dependent Refractive Index. In: *Nonlinear Optics*. Amsterdam : Elsevier, 2008. p. 207–252. DOI: 10.1016/B978-0-12-369470-6.00004-6.

56 BOYD, R. W. Optically Induced Damage and Multiphoton Absorption. In: *Nonlinear Optics*. Amsterdam : Elsevier, 2008. p. 543–560. DOI: 10.1016/B978-0-12-369470-6.00012-5.

- 57 DEL COSO, R.; SOLIS, J. 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, 2004. DOI: 10.1364/JOSAB.21.000640.
- 58 HALES, J. M. **Chemical Structure - Nonlinear optical property relationships for a series of two-photon absorbing fluorene molecules**. Orlando, University of Central Florida, 2004.
- 59 PACHER, P. **Two Photon Absorption in Organic Molecules**. 2003. 123 p. Tese (Doutorado) - Departamento de química, University of Arizona in Tucson, Tucson, 2003.
- 60 BUCKINGHAM, A. D. Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces. *Advances in Chemical Physics*, v. 12, p. 107–142, 1967. DOI: 10.1002/9780470143582.ch2.
- 61 BHAWALKAR, J. D.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Reports on Progress in Physics*, v. 59, n. 9, p. 1041–1070, 1996. DOI: 10.1088/0034-4885/59/9/001.
- 62 VIVAS, M. G.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Two-Photon Spectroscopy of Organic Materials. In: *Molecular and Laser Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 165–191. DOI: 10.1016/B978-0-12-849883-5.00008-5.
- 63 BIRGE, R. R.; PIERCE, B. M. Semiclassical time-dependent theory of two-photon spectroscopy. The effect of dephasing in the virtual level on the two-photon excitation spectrum of isotachysterol. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 29, n. 4, p. 639–656, 1986. DOI: 10.1002/qua.560290407.
- 64 MAKAROV, N. S. ; DROBIZHEV, M. ; REBANE, A. Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range. *Optics Express*, v. 16, n. 6, p. 4029, 2008. DOI: 10.1364/OE.16.004029.
- 65 TOMAZIO, N. B. **Direct laser writing of high-Q polymeric microresonators for Photonics**. 2020. 122p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2020.
- 66 FU, J. **Molecular Structure-nonlinear Optical Property Relationships For A Series Of Polymethine And Squaraine Molecules**. 2006. University of Central Florida, 2006.
- 67 MCCLAIN, W. MARTIN; HARRIS, ROBERT A. Two-Photon Molecular Spectroscopy in Liquids and Gases. In: *Excited States*. Amsterdam: Elsevier, 1977. p. 1–56. DOI: 10.1016/B978-0-12-227203-5.50006-8.
- 68 COHEN-TANNOUJDI, C. ; DIU, B. ; LALOE, F. **Quantum mechanics**. New York, Wiley, 2005. v.2.
- 69 ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of photochemistry**. New York : New Age International, 1978.
- 70 CHRISTODOULIDES, D. N. et al. Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and

magnitudes. *Advances in Optics and Photonics*, v. 2, n. 1, p. 60, 2010. DOI: 10.1364/aop.2.000060.

71 DIPOLD, J. **Two-photon absorption studies in organic compounds and polymers**. 2019. 116 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

72 VIVAS, M. G. **Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos  $\pi$ -conjugados**. 2011. 177 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

73 MEATH, W. J.; POWER, E. A. On the importance of permanent moments in multiphoton absorption using perturbation theory. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 17, n. 5, p. 763–781, 1984. DOI: 10.1088/0022-3700/17/5/017.

74 ENSLEY, T. R. et al. Quasi-three-level model applied to measured spectra of nonlinear absorption and refraction in organic molecules: publisher's note. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 33, n. 5, p. 1007, 2016. DOI: 10.1364/josab.33.001007.

75 BONIN, K. D. ; MCILRATH, T. J. Two-photon electric-dipole selection rules. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 1, n. 1, p. 52, 1984. DOI: 10.1364/josab.1.000052.

76 CLEGG, R. M. **Fluorescence and FRET: Theoretical concepts 101**. Amsterdam: Elsevier, 2012. v. 1 DOI: 10.1016/B978-0-12-374920-8.00129-6.

77 COLLES, M. J. **Dye Lasers**. Berlin, Springer, 1973. v.1 DOI: 10.1007/978-3-662-11579-4.

78 BIRKS, J. B. **Photophysics of aromatic molecules**. London: Wiley, 1970.

79 LATSCHA, H. P. **Chemie für biologien**. New York: Springer, 2004.

80 LE BESCONT, J. ; BRETON-PATIENT, C. ; PIGUEL, S. Unconventional Reactivity with DABCO- Bis (sulfur dioxide): C-H Bond Sulfenylation of Imidazopyridines. *European Journal of Organic Chemistry*, v. 2020, n. 14, p. 2101–2109, 2020. DOI: 10.1002/ejoc.202000112.

81 ANBARASAN, Ponnusamy Munusamy et al. Geometrical, electronic structure, nonlinear optical and spectroscopic investigations of 4-(phenylthio)phthalonitrile dye sensitizer for solar cells using quantum chemical calculations. *European Journal of Chemistry*, v. 2, n. 2, p. 206–213, 2011. DOI: 10.5155/eurjchem.2.2.206-213.269.

82 SHIDA, N. et al. Bis(pentafluorophenyl)- o -carborane and its arylthio derivatives: synthesis, electrochemistry and optical properties. *Dalton Transactions*, v. 49, n. 37, p. 12985–12989, 2020. DOI: 10.1039/D0DT02205E.

83 BAZZINI, P. ; WERMUTH, C. G. Substituent groups. In: *The Practice of Medicinal Chemistry*. 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2008. DOI: 10.1016/B978-0-12-417205-0.00013-4.

84 PARNIS, J. M.; OLDHAM, K. B. Beyond the Beer–Lambert law: The dependence of



absorbance on time in photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 267, p. 6–10, 2013. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2013.06.006.

85 LYKOS, P. The Beer-Lambert law revisited: A development without calculus. *Journal of Chemical Education*, v. 69, n. 9, p. 730, 1992. DOI: 10.1021/ed069p730.

86 MULLIKEN, R. S. Intensities of Electronic Transitions in Molecular Spectra I. Introduction. *The Journal of Chemical Physics*, v. 7, n. 1, p. 14–20, 1939. DOI: 10.1063/1.1750317.

87 OHTA, K. ; KAMADA, K. Theoretical investigation of two-photon absorption allowed excited states in symmetrically substituted diacetylenes by ab initio molecular-orbital method. *Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 12, 2006. DOI: 10.1063/1.2181973.

88 DAY, P. N.; NGUYEN, K. A.; PACHTER, R. TDDFT study of one- and two-photon absorption properties: Donor- $\pi$ -acceptor chromophores. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 5, p. 1803–1814, 2005. DOI: 10.1021/jp047511i.

89 BELFIELD, K. D. et al. Steady-State Spectroscopic and Fluorescence Lifetime Measurements of New Two-Photon Absorbing Fluorene Derivatives. *Journal of Fluorescence*, v. 12, n. 3–4, p. 449–454, 2002. DOI: 10.1023/A:1021322228428.

90 LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Boston: Springer, 2006. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4.

91 VALEUR, B. ; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence**. New York : Wiley, 2012. v. 8 DOI: 10.1002/9783527650002.

92 WÜRTH, C. et al. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. *Nature Protocols*, v. 8, n. 8, p. 1535–1550, 2013. DOI: 10.1038/nprot.2013.087.

93 BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 2011. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-09-31.

94 SMIT, K. J.; GHIGGINO, K. P. Flash photolysis studies of a sulphonated bis-styryl biphenyl fluorescent dye. *Dyes and Pigments*, v. 13, n. 1, p. 45–53, 1990. DOI: 10.1016/0143-7208(90)80012-E.

95 JAIN, A.; BLUM, C. ; SUBRAMANIAM, V. **Fluorescence Lifetime Spectroscopy and Imaging of Visible Fluorescent Proteins**. Amsterdam : Elsevier, 2009. DOI: 10.1016/B978-0-444-53075-2.00004-6.

96 TALBOT, C. B. et al. Correction Approach for Delta Function Convolution Model Fitting of Fluorescence Decay Data in the Case of a Monoexponential Reference Fluorophore. *Journal of Fluorescence*, v. 25, n. 5, p. 1169–1182, 2015. DOI: 10.1007/s10895-015-1583-4.

97 VALEUR, B. **Molecular Fluorescence**. New York: Wiley, 2001. v. 8 DOI: 10.1002/3527600248.

- 98 DROBIZHEV, M. et al. Strong two-photon absorption in new asymmetrically substituted porphyrins: Interference between charge-transfer and intermediate-resonance pathways. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 20, p. 9802–9814, 2006. DOI: 10.1021/jp0551770.
- 99 ISLAM, M. A. Einstein–Smoluchowski Diffusion Equation: A Discussion. *Physica Scripta*, v. 70, p. 120, 2006. DOI: 10.1088/0031-8949/70/2-3/008.
- 100 PATIL, S. K. et al. Determination of ground and excited state dipole moments of dipolar laser dyes by solvatochromic shift method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 123, p. 117–126, 2014. DOI: 10.1016/j.saa.2013.12.031.
- 101 GÜLSEVEN S. ; Yadigar; S. I. Solvent effect on the absorption and fluorescence spectra of 7-acetoxy-6-(2,3-dibromopropyl)-4,8-dimethylcoumarin: Determination of ground and excited state dipole moments. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 102, p. 286–296, 2013. DOI: 10.1016/j.saa.2012.10.018.
- 102 BILOT, L.; KAWSKI, A. Zur Theorie des Einflusses von Lösungsmitteln auf die Elektronenspektren der Moleküle. *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 17, n. 7, p. 621–627, 1962. DOI: 10.1515/zna-1962-0713.
- 103 KAWSKI, A. On the Estimation of Excited-State Dipole Moments from Solvatochromic Shifts of Absorption and Fluorescence Spectra. *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 57, n. 5, p. 255–262, 2002. DOI: 10.1515/zna-2002-0509.
- 104 LIPPERT, E. Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 61, n. 8, p. 962–975, 1957. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19570610819>.
- 105 TANAKA, F.; MATAGA, N. Fluorescence quenching dynamics of tryptophan in proteins. Effect of internal rotation under potential barrier. *Biophysical Journal*, v. 51, n. 3, p. 487–495, 1987. DOI: 10.1016/S0006-3495(87)83370-2.
- 106 MANOHARA, S. R. et al. Estimation of ground and excited-state dipole moments of 1, 2-diazines by solvatochromic method and quantum-chemical calculation. *Journal of Molecular Liquids*, v. 181, p. 97–104, 2013. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.02.018.
- 107 WELTON, T.; REICHARDT, C. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. New York : Wiley, 2011.
- 108 LIDE, D. R.; FREDERIKSE, F. P. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton, CR PRES, 1996.
- 109 FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian 09, Revision B.01**. Pittsburg: Gaussian,, 2009.
- 110 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.

- 111 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. DOI: 10.1063/1.464913.
- 112 LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- 113 FRISCH, M. J.; POPLE, J. A.; BINKLEY, J. Stephen. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, v. 80, n. 7, p. 3265–3269, 1984. DOI: 10.1063/1.447079.
- 114 FRISCH, A. E.; FORESMAN, J. B. Exploring chemistry with electronic structure methods. *Pittsburgh: Gaussian* .1996. v.302
- 115 CANCÈS, E.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 107, n. 8, p. 3032–3041, 1997. DOI: 10.1063/1.474659.
- 116 MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, v. 55, n. 1, p. 117–129, 1981. DOI: 10.1016/0301-0104(81)85090-2.
- 117 PASCUAL-AHUIR, Juan Luis; SILLA, Estanislao. GEPOL: An improved description of molecular surfaces. I. Building the spherical surface set. *Journal of Computational Chemistry*, v. 11, n. 9, p. 1047–1060, 1990. DOI: 10.1002/jcc.540110907.
- 118 DIPOLD, J. et al. Two-photon absorption properties of BODIPY-like compounds based on BF<sub>2</sub>-naphthyridine complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, n. 12, p. 6662–6671, 2019. DOI: 10.1039/C8CP06580B.
- 119 ZUCOLOTTO COCCA, L. H. et al. 3-arylthioimidazo[1,2-a]pyridine derivatives: A theoretical and experimental study of its photophysical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, p. 114675, 2023. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.114675.
- 120 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; VAN STRYLAND, E. W. High-sensitivity, single-beam n<sub>2</sub> measurements. *Optics Letters*, v. 14, n. 17, p. 955, 1989. DOI: 10.1364/OL.14.000955.
- 121 SHEIK-BAHAE, Mansoor et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990. DOI: 10.1109/3.53394.
- 122 MENDONÇA, C. R.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C. Z- scan measurements with Fourier analysis in ion-doped solids. *Applied Physics Letters*, v. 71, n. 15, p. 2094–2096, 1997. DOI: 10.1063/1.119352.
- 123 DE BONI, L. et al. Two-photon absorption in azoaromatic compounds. *Chemical Physics*

- Letters*, v. 361, n. 3–4, p. 209–213, 2002. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00892-8.
- 124 CORRÊA, D. S. et al. Reverse saturable absorption in chlorophyll A solutions. *Applied Physics B*, v. 74, n. 6, p. 559–561, 2002. DOI: 10.1007/s003400200844.
- 125 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. DOI: 10.1016/j.optcom.2007.05.043.
- 126 PERAL, F.; GALLEGRO, E. Study by ultraviolet spectroscopy on self-association of purine, 6-methylpurine, benzimidazole, and imidazo [1,2-a]pyridine in aqueous solution. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 56, n. 4, p. 747–759, 2000. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00160-2.
- 127 MASUNOV, A.; TRETIAK, S. Prediction of two-photon absorption properties for organic chromophores using time-dependent density-functional theory. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 3, p. 899–907, 2004. DOI: 10.1021/jp036513k.
- 128 PERPÈTE, E. A.; MAUREL, F.; JACQUEMIN, D. TD-DFT investigation of diarylethene dyes with cyclopentene, dihydrothiophene, and dihydropyrrole bridges. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 25, p. 5528–5535, 2007. DOI: 10.1021/jp071458r.
- 129 BASHMAKOVA, N. V. et al. Nature of linear spectral properties and fast electronic relaxations in green fluorescent pyrrolo[3,4-c]pyridine derivative. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 22, n. 11, 2021. DOI: 10.3390/ijms22115592.
- 130 LEWIS, G. N.; KASHA, M. Phosphorescence and the Triplet State. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 12, p. 2100–2116, 1944. DOI: 10.1021/ja01240a030.
- 131 SHAYDYUK, Y. O. et al. Linear photophysics, two-photon absorption and femtosecond transient absorption spectroscopy of styryl dye bases. *Journal of Luminescence*, v. 183, p. 360–367, 2017. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.11.073.
- 132 TOMODA, H. et al. Substituent Effects on Fluorescent Properties of Imidazo[1,2- a ]pyridine-Based Compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 72, n. 6, p. 1327–1334, 1999. DOI: 10.1246/bcsj.72.1327.
- 133 ZUCOLOTTO COCCA, L. H. et al. Two-Photon Emissive Dyes Based on Push–Pull Purines Derivatives: Toward the Development of New Photoluminescence Bioprobes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 23, p. 12617–12627, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01859.
- 134 SEBRIS, A. et al. Photophysical and Electrical Properties of Highly Luminescent 2/6-Triazolyl-Substituted Push-Pull Purines. *ACS Omega*, v. 7, n. 6, p. 5242–5253, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.1c06359.
- 135 SILVA, D. L. **Controle coerente do processo de absorção de dois fótons em compostos orgânicos**. 2009. 146 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.
- 136 NITTA, H.; KAWATA, I. A close inspection of the charge-transfer excitation by TDDFT

with various functionals: An application of orbital- and density-based analyses. *Chemical Physics*, v. 405, p. 93–99, 2012. DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.06.016.

137 ARAUJO, L. O. et al. Electron-vibrational coupling on the absorption spectrum of dithienyl-diketopyrrolopyrrole dye. *Dyes and Pigments*, v. 187, n. december, 2020, 2021. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109140.

138 FU, J. et al. Two-photon anisotropy: Analytical description and molecular modeling for symmetrical and asymmetrical organic dyes. *Chemical Physics*, v. 321, n. 3, p. 257–268, 2006. DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.08.021.

139 LIU, T. et al. Far-Red-Emitting TEG-Substituted Squaraine Dye: Synthesis, Optical Properties, and Selective Detection of Cyanide in Aqueous Solution. *European Journal of Organic Chemistry*, v. 2017, n. 27, p. 3957–3964, 2017. DOI: 10.1002/ejoc.201700649.

140 CATALÁN, J. et al. The role of the torsion of the phenyl moiety in the mechanism of stimulated ultraviolet light generation in 2-phenylbenzazoles. *The Journal of Chemical Physics*, v. 96, n. 3, p. 2005–2016, 1992. DOI: 10.1063/1.462103.

141 HU, R. et al. Twisted intramolecular charge transfer and aggregation-induced emission of BODIPY derivatives. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 36, p. 15845–15853, 2009. DOI: 10.1021/jp902962h.

142 OSTER, G.; NISHIJIMA, Y. Fluorescence and Internal Rotation: Their Dependence on Viscosity of the Medium. *Journal of the American Chemical Society*, v. 78, n. 8, p. 1581–1584, 1956. DOI: 10.1021/ja01589a021.

143 CATALÁN, J. et al. The role of the torsion of the phenyl moiety in the mechanism of stimulated ultraviolet light generation in 2-phenylbenzazoles. *The Journal of Chemical Physics*, v. 96, n. 3, p. 2005–2016, 1992. DOI: 10.1063/1.462103.

144 DIVAC, V. M. et al. Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Zaleplon: Determination of ground and excited state dipole moments. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 212, p. 356–362, 2019. DOI: 10.1016/j.saa.2019.01.023.

145 LIPPERT, Z. Elektrochem 1957, 61, 962. *Bakhshiev, NG Opt Spektrosk*, v. 16, p. 821, 1964.

146 MATAGA, N.; KAIFU, Y.; KOIZUMI, M. Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 29, n. 4, p. 465–470, 1956. DOI: 10.1246/bcsj.29.465.

147 ISHII, T. et al. A Substituent Effect on Two-Photon Absorption of Diphenylacetylene Derivatives with an Electron-Donating/Withdrawing Group. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 125, n. 8, p. 1688–1695, 2021. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c10545.

148 MANUELA, M. et al. Synthesis, Fluorescence, and Two-Photon Absorption Properties of Push-Pull 5-Arylthieno[3,2- b ]thiophene Derivatives. *European Journal of Organic Chemistry*, v. 2016, n. 31, p. 5263–5273, 2016. DOI: 10.1002/ejoc.201600806.

149 MIKHAYLOV, A. *et al.* Two-photon absorption spectra of fluorescent isomorphous DNA base analogs. *Biomedical Optics Express*, v. 9, n. 2, p. 447–452, 2018. DOI: 10.1364/BOE.9.000447.

150 ABEGÃO, L. M. G. *et al.* Chalcone-based molecules: Experimental and theoretical studies on the two-photon absorption and molecular first hyperpolarizability. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 227, p. 117772, 2020. DOI: 10.1016/j.saa.2019.117772.

151 VIVAS, M. G. *et al.* Two-photon circular-linear dichroism of perylene in solution: A theoretical-experimental study. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 117, n. 9, p. 2742–2747, 2013. DOI: 10.1021/jp311065n.

## APÊNDICE A

## Trabalhos publicados

1 VALVERDE, J. V. P.; PELOSI, A. G.; COCCA, L. H. Z.; MARBELLO, O. D.; LE BESCONT, J.; BRETON-PATIENT, C.; PIGUEL, S.; SILVA, D. L.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Two-photon absorption in imidazo[1,2-*a*]pyridine derivatives: study of nonlinear optical response and dipolar properties. *Journal of Molecular Liquids*, v. 373, p. 121250, 2023. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121250.

2 COCCA, L. H. Z.; PELOSI, A. G.; VALVERDE, J. V. P.; LE BESCONT, J.; BRETON-PATIENT, C.; PIGUEL, S.; MENDONÇA, C. R.; DE BONI, L. 3-arylthioimidazo[1,2-*a*]pyridine derivatives: A theoretical and experimental study of its photophysical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, p. 114675, 2023. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.114675.

3 PELOSI, A. G.; SILVEIRA-ALVES, E.; COCCA, L. H. Z.; VALVERDE, J. V.; OLIVEIRA, G. R.; DA SILVA, D. L.; DE BONI, L.; GONÇALVES, P. J.; MENDONÇA, C. R. Two-Photon Absorption and Multiphoton Excited Fluorescence of Acetamide-Chalcone Derivatives: The Role of Dimethylamine Group on the Nonlinear Optical and Photophysical Properties. *Molecules*, v. 28, n. 4, p. 1572, 2023. DOI: 10.3390/molecules28041572.

4 BESPALHUK, K. J.; DE OLIVEIRA, T. J. C.; VALVERDE, J. V. P.; GONÇALVES, R. A.; FERREIRA-NETO, L.; SOUTO, P. C. S.; SILVA, J. R.; DE SOUZA, N. C. Fractal analysis of microstructures in Portland cement pastes – Effect of curing conditions. *Construction and Building Materials*, v. 363, p. 129881, 2023. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129881.

5 SOUSA, M. da S.; VALVERDE, J. V. P.; DOS SANTOS, K. F.; JÚNIOR, M. F. G.; DE SOUZA, N. C.; SILVA, J. R. Multifunctional hybrid films from sudan III and multiwalled carbon nanotubes: electrical conduction and photoinduced molecular orientation. *Thin Solid Films*, v. 752, p. 139248, 2022. DOI: 10.1016/j.tsf.2022.139248.

## Resumos publicados em anais de congressos

1 VALVERDE, J. V. P.; PELOSI, A. G.; COCCA, L. H. Z.; MARBELLO, O.; PIGUEL, S.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Influence of peripheral groups on the two-photon absorption in Imidazo[1,2-*a*]pyridine derivatives. In: BRAZILIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY, 20, 2022, Foz Iguaçu. **Meeting**

2 MARBELLO, O.; PELOSI, A. G.; COCCA, L. H. Z.; VALVERDE, J. V. P.; PIGUEL, S.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Nonlinear optical properties of imidazo[4,5-*b*]pyridine molecules with electron- withdrawing groups. In: BRAZILIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY MEETING, 20, 2022, Foz Iguaçu. **Meeting**

3 VALVERDE, J. V. P.; PELOSI, A. G.; COCCA, L. H. Z.; MARBELLO, O. D.; PIGUEL, S.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Study of Two-Photon Absorption in

Imidazo[1,2-*a*]Pyridines Derivatives. In: LATIN AMERICA OPTICS AND PHOTONICS (LAOP), **Conference** 2022, 2022, Washington, : Optica Publishing Group, 2022. p. Tu4A.57.

4 BARBEDO, A.; PELOSI, A. G.; **VALVERDE, J. V. P.**; MARBELLO, O. D.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Study of the Spectroscopic Properties of Perylene. In: LATIN AMERICA OPTICS AND PHOTONICS (LAOP) **Conference**, 2022, Washington, Optica Publishing Group, 2022. p. W4A.42.

5 MARBELLO, O. D.; PELOSI, A. G.; COCCA, L. H. Z.; **VALVERDE, J. V. P.**; FIGUEL, S.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Analysis of the nonlinear optical response in Imidazo[4,5-*b*]Pyridine derivatives. In: LATIN AMERICA OPTICS AND PHOTONICS (LAOP) **Conference**, 2022, Washington: Optica Publishing Group, 2022. p. W4A.1.

### **Eventos Internacionais**

1 BRAZILIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY, XX, 2022, Foz Iguaçú. **Meeting**

2 LATIN AMERICA OPTICS AND PHOTONICS, 2022, Recife, **Conference**