

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

André Gasparotto Pelosi

**Estudo da influência de grupos aceitadores de carga na
absorção de dois fótons em compostos derivados de imidazo[4,5-
b]piridina**

São Carlos

2022

ANDRÉ GASPAROTTO PELOSI

**Estudo da influência de grupos aceitadores de carga na
absorção de dois fótons em compostos derivados de imidazo[4,5-
b]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 Teórica Experimental

Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2022

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

Pelosi, Andre Gasparotto

Estudo da influência de grupos aceitadores de carga na
absorção de dois fótons em compostos derivados de
imidazo[4,5-b]piridina / Andre Gasparotto Pelosi;
orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida --
São Carlos, 2022.

122 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Teórica e Experimental) -- Instituto de Física de São
Carlos, Universidade de São Paulo, 2022.

1. Absorção de dois fótons. 2. Derivados de imidazo[4,5-
b]piridina. 3. Absorção de estados excitados. 4. Modelo de
soma de estados essenciais. 5. Técnica de varredura-Z. I.
Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.

*Para as minhas duas mães, Maria
Cristina e Luciana. Devo tudo a vocês.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e inspiração, Professor Dr. Cleber Renato Mendonça, que me passou tantos ensinamentos com uma paciência daquelas desde a minha Iniciação Científica. Se um dia eu conseguir ter metade desse domínio com a física, estarei realizado. E sinceramente, não tenho palavras (e acho que elas nem existem) que possam transmitir o meu agradecimento.

Ao que considero meu segundo orientador, Professor Dr. Leonardo De Boni, que me acompanhou de perto, me ensinou e aconselhou tanto. Tive uma sorte tremenda de tê-lo tão próximo. Só alegria ao lado desse grande professor e pesquisador.

Ao Professor Dr. Lino Misoguti que tantas vezes ressuscitou o Clark o fazendo parecer um laser novinho. E claro, ao André Romero que com toda maestria faz tudo funcionar. É incrível como tudo se conserta com um simples: “Ô André”.

Aos meus amigos e ferrenhos companheiros de laboratório, Link e Luquinhas. Esses caras conseguem me passar tanto conhecimento com tanta naturalidade que parece brincadeira. Meu sincero obrigado por tantas risadas em dias bem complicados e por tornarem os dias intermináveis tão legais no fim das contas.

Em especial ao Gustavo Foresto (Gustavão) e a Sabrina, que fizeram eu me apaixonar por fotônica.

A todos que fazem e fizeram parte do grupo de fotônica. Em especial, ao mais cascudos: Kelly, Franciele, Natália, Jonathas e Otuka. Aos que começam junto comigo: Luiz Eduardo, Kauê, Renato, Konaka, Carlos, Filipe, Danyellen, Julia Akiyama, Rafael.

A Deus, que me capacitou todos os dias

“Admitir a ignorância, é abrir a porta da sabedoria”

Sócrates

RESUMO

PELOSI, A. G. **Estudo da influência de grupos aceitadores de carga na absorção de dois fótons em compostos derivados de imidazo[4,5-b]piridina.** 2022. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Nesta dissertação foram estudados os efeitos de grupos aceitadores de elétrons (Cloro, Bromo e fluorbenzônitrila) na seção de choque de absorção de dois fótons em compostos derivados de imidazo[4,5-b]piridinas. A técnica de Varredura-Z foi empregada na janela espectral de 470 nm até 750 nm para a determinação dos espectros da seção de choque de absorção de dois fótons dos compostos. O modelo de Soma de Estados Essenciais foi utilizado para ajustar o espectro da seção de choque de absorção de dois fótons, a partir de parâmetros fotofísicos experimentalmente determinados. Por meio da análise do espectro de absorção linear, medidas de solvatocromismo, e de anisotropia de fluorescência, foi possível determinar os momentos de dipolo de transição, diferença de momentos de dipolo permanentes, tempo de vida de fluorescência e o coeficiente de anisotropia, respectivamente. Medidas de absorção transiente foram realizadas para analisar a absorção de estados excitados, bem como monitorar seu tempo de vida e posição. Os resultados mostraram boa concordância entre os valores experimentais obtidos para a seção de choque de dois fótons e os obtidos pelo modelo de Soma de Estados Essenciais. A maior valor de seção de choque de absorção de dois fótons (160 GM) é atingida quando dois grupos aceitadores de carga são inseridos na molécula. A diferença de seção de choque de dois fótons observada para compostos que diferem apenas pela posição do átomo de Cloro (posição C-5 e C-6) pôde ser explicada a partir dos resultados de absorção transiente, que revelaram uma maior proximidade entre estados mais excitados e o estado responsável pela absorção de dois fótons. Portanto, este trabalho representa um avanço no entendimento das propriedades ópticas lineares e não lineares dos derivados de imidazopiridina, uma classe de compostos com alto potencial para aplicações biológicas.

Palavras-chave: Absorção de dois fótons. Derivados de imidazo[4,5-b]piridina. Absorção de estados excitados. Modelo de soma de estados essenciais. Técnica de varredura-Z.

ABSTRACT

PELOSI, A. G. **Study of the influence of withdrawing electron groups on the two-photon absorption of imidazo[4,5-b]pyridine derivatives.** 2022. 122 p. Dissertation (Master in Science) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Here, the role of electron acceptor groups (Chlorine, Bromine, fluorobenzonitrile) on the two-photon absorption cross-section of imidazo[4,5-b]pyridine derivatives were studied. The Z-Scan technique was used in a spectral window from 470 nm to 750 nm to determine the two-photon absorption cross-section spectra of the compounds. Sum Over Essential States approach was used to model the two-photon absorption cross-section spectrum, using experimentally determined photophysical parameters. From the analysis of the linear absorption spectrum, solvatochromism and fluorescence anisotropy measurements, it was possible to determine the transition dipole moments, permanent dipole moment difference, fluorescence lifetime and anisotropy coefficient, respectively. Transient absorption measurements were performed to analyze the absorption of excited states, as well as to monitor their lifetime and position. The results presented a good agreement between the experimental data and the the Sum of Essential States model. The highest two-photon absorption cross-section value (160 GM) is reached when two electron acceptor groups are linked to the molecule. The two-photon cross-section difference observed for compounds that differ only by the position of the Chlorine atom (position C-5 and C-6) could be explained from the transient absorption results, which revealed a greater proximity between a higher excited state and the one responsible for the two photons absorption. Therefore, this work represents an advance on the understanding of linear and nonlinear optical properties of imidazopyridine derivatives, a class of compounds with high potential for biological applications.

Keywords: Two-photon absorption. Imidazo[4,5-b]pyridine derivatives. Excited state absorption. Sum over essential states approach. Z-Scan technique.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura molecular das quatro variações dos núcleos de imidazopiridina 23
- Figura 2 - Ilustração do Modelo de Drude-Lorentz para a representação de um átomo 27
- Figura 3- a) Gráfico da variação do índice de refração linear em função da frequência da luz. b) Gráfico da variação do coeficiente de absorção linear em função da frequência da luz para quatro coeficientes de amortecimento distintos. 31
- Figura 4- Representação de diagrama de três níveis ilustrando os processos de absorção, decaimentos não radiativos e radiativos. 36
- Figura 5 - Gráfico ilustrando o caso quando não temos a não-linearidade no potencial restaurador (linha azul) e quando inserimos a não-linearidade no potencial restaurador (linha laranja). Notamos que para $b = 0.008$ a parábola é levemente distorcida simetricamente 43
- Figura 6 - Representação dos níveis de energia $|g\rangle$, $|v\rangle$ e $|n\rangle$ como sendo o estado de mais baixa energia, o estado intermediário virtual e o estado excitado para a) um processo degenerado de absorção de 2 fótons e um b) processo não degenerado de absorção de 2 fótons 47
- Figura 7 - Gráficos da função $f(t)$ para $t=1.0$, $t=0.5$ e $t=0.2$. A variação do parâmetro t é feita para ilustrar que o limite de $t \rightarrow \infty$ na função $f(t)$ pode ser aproximada para a Delta de Dirac devido ao fato deste parâmetro controlar a amplitude do pico central da função sinc 53
- Figura 8 - Representação dos níveis de energia considerados no Modelo de Soma de Estados para uma molécula centrossimétrica quando submetida à um processo degenerado de absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam estado reais de energia e a linha tracejada representa um estado intermediário virtual. 61
- Figura 9 - Diagrama representativo do Modelo Soma de Estados para uma molécula não centrossimétrica. O estado $|1\rangle$ agora é acessível por absorção de dois fótons devido as regras de seleção serem relaxadas para moléculas sem centro de inversão. 62
- Figura 10 - Representação da molécula de Eteno (C_2H_4) com os orbitais sp^2 (lóbulos verdes) e p puro (lóbulos marrons). Cada orbital hibridizado sp^2 faz uma ligação sigma (duas com átomos de Hidrogênio e uma com

| | | |
|-------------|--|----|
| | outro átomo de Carbono) e os orbitais p puro fazem uma ligação pi entre os átomos de carbono. | 66 |
| Figura 11 - | Representação de uma estrutura conjugada com a alternância das ligações simples, duplas e triplas entre os átomos de Carbono. | 67 |
| Figura 12 – | Estruturas químicas das imidazo[4,5-b]pyridinas estudadas neste trabalho | 69 |
| Figura 13 - | Ilustração da variação da transmitância do feixe em função da posição da amostra. A coloração verde-escura para verde claro representa a absorção por dois fótons da molécula orgânica quando ela se aproxima do foco e quando ela se distancia do foco. | 75 |
| Figura 14 - | Esquema representativo do sistema experimental utilizado para medidas de absorção não linear utilizando a técnica Z-Scan | 80 |
| Figura 15 - | Esquema representativo do processo de absorção de estado excitado por meio da técnica pump and probe | 82 |
| Figura 16 – | Sistema óptico empregado para a realização das medidas de absorção transiente nos compostos estudados. | 83 |
| Figura 17 - | Espectros de absorção (linha preta) e fluorescência (linha vermelha) com os valores de comprimento de onda para o máximo valor de absorção e fluorescência. | 86 |
| Figura 18 - | Mapa do espectro de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação para o composto a) 8a e b) 9a ilustrando que o máximo de fluorescência independente do comprimento de onda de excitação. | 88 |
| Figura 19 - | Espectros de absorção e fluorescência das moléculas orgânicas estudadas neste trabalho e das moléculas de referência. Os espectros de fluorescência foram coletados excitando no comprimento de onda de máxima absorção (350 nm) para termos a maior coleta. | 89 |
| Figura 20 - | a) Composto similar estudado em (28) com eficiência quântica de 2%. Este composto apresenta estrutura muito similar ao b) composto 11a deste trabalho com eficiência quântica de 8%. | 90 |
| Figura 21 - | Ajuste dos pontos experimentais da técnica Z-Scan para a determinação da seção de choque de absorção de dois fótons. É mostrado três ajustes para diferentes comprimentos de onda para os seis compostos estudados neste trabalho. | 91 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 22 - | Espectros da seção de choque de absorção de dois fótons para os seis compostos estudados neste trabalho. Os pontos em cinza-escuro representam os pontos experimentais determinados pela Técnica Z-Scan, a linha contínua vermelha é o ajuste pelo modelo SOS e a linha pontilhada é o espectro de absorptividade molar. | 92 |
| Figure 23 - | Seção de choque de A2F de pico para os compostos estudados nesse trabalho | 93 |
| Figura 24 - | Diagrama de energia representativo ilustrando os processos de absorção estudados neste trabalho: Absorção de um fóton (1PA), absorção de dois fótons (2PA) e absorção de estados excitados (ESA). Assim como os momentos de dipolo de transição associados | 94 |
| Figura 25 - | Espectros do coeficiente de anisotropia (círculos verdes) e espectro de absorção (linha preta pontilhada). O inset do gráfico apresenta os espectros de excitação da fluorescência normalizada para diferentes configurações de polarizadores para a determinação do espectro do coeficiente de anisotropia | 96 |
| Figura 26 - | Decomposição gaussiana do espectro de absorção para determinação do μ_{01} . As diferentes cores das gaussianas ilustram a qual transição elas estão relacionadas. | 98 |
| Figura 27 - | Ajuste da curva de desativação do estado S1 para a determinação de τ . | 100 |
| Figura 28 - | Diagrama de energia representativo ilustrando a diferença de energia do fóton emitido de acordo com um solvente mais polar ou menos polar | 102 |
| Figura 29 - | Espectros de absorção e fluorescência para diferentes solventes, mostrando a variação do pico de absorção e de fluorescência de acordo com a polaridade do solvente. O inset dos gráficos mostra uma visualização ampliada dos picos de absorção com os deslocamentos devido a presença dos diferentes solventes. | 103 |
| Figura 30 - | Ajustes lineares para obtenção do coeficiente angular $\Delta\nu/(\Delta F(\epsilon,n))$ para os compostos a) 8a b)9a c)10a d)11a e)13a f)14a | 104 |
| Figura 31 - | Valores de pico de absorção determinados a partir do espectro de absorção linear para as bandas de maior energia para diferentes solventes | 106 |
| Figura 32 - | Estado excitado (SN) em torno de 560 nm com relação a S1 verificado nas medidas de AT | 109 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|---|-----|
| Tabela 1 - | Valores de massa disponível de cada composto (M) e a massa molecular de cada um deles (M.M)..... | 85 |
| Tabela 2 - | Valores de absorptividade molar e posição espectral das bandas de maior e menor energia, assim como os valores de pico de emissão de fluorescência..... | 87 |
| Tabela 3 - | Dados utilizados para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência. Por simplicidade a integral do espectro de fluorescência foi indicado por $F(\lambda)$. O índice de refração utilizado para o DCM foi de 1,4241 e para o DMSO foi de 1,4793 | 90 |
| Tabela 4 - | Valores de coeficiente de anisotropia (r) para os compostos estudados | 97 |
| Tabela 5 - | Valores de momento de dipolo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado (μ_{01}) determinados a partir do método de decomposição Gaussiana..... | 99 |
| Tabela 6 - | Valores de τ , a_3 , $\Delta\nu/\Delta F$ e $\Delta\mu_{01}$ para os seis compostos estudados neste trabalho..... | 105 |
| Tabela 7 - | Comparação dos resultados experimentais e obtidos pelo modelo de Soma de Estados para os parâmetros fotofísicos determinados neste trabalho. Assim como a determinação do μ_{12} a partir do modelamento dos pontos experimentais de σ^2PA | 107 |
| Tabela 8 - | Diferença de energia entre o estado acessível por A2F e o estado N. O menor valor de δE para a molécula 8a, evidenciando uma possível contribuição do estado N no processo de A2F | 110 |

Sumário

| | | |
|--------------|--|-----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 21 |
| 2 | ASPECTOS FUNDAMENTAIS | 27 |
| 2.1 | Polarização linear | 27 |
| 2.2 | Momento de dipolo de transição | 32 |
| 2.3 | Equação de Strickler-Berg | 35 |
| 2.4 | Polarização Não-Linear | 41 |
| 2.5 | Fundamentos teóricos da absorção de 2 fótons | 47 |
| 2.6 | Regras de Seleção | 59 |
| 2.7 | Modelo de Soma de Estados | 60 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 65 |
| 3.1 | Não linearidades ópticas em compostos orgânicos | 65 |
| 3.2 | Moléculas estudadas | 68 |
| 3.3 | Espectroscopia linear | 69 |
| 3.4 | Espectroscopia Não Linear - Técnica de Varredura Z | 73 |
| 3.5 | Espectroscopia resolvida no tempo – Absorção de estado excitados | 80 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 83 |
| 4.1 | Absorptividade molar e propriedades emissivas | 85 |
| 4.2 | Absorção de dois fótons | 90 |
| 4.3 | Modelo de Soma de Estados Essenciais | 93 |
| 4.3.1 | Coefficiente de anisotropia de fluorescência (r) | 95 |
| 4.3.2 | Momento de dipolo de transição (μ_{01}) | 97 |
| 4.3.3 | Tempo de vida de estado excitados (τ_{S1} e τ_{SB}) | 99 |
| 4.3.4 | Diferença de momento de dipolo permanente ($\Delta\mu_{0i}$) | 101 |
| 4.3.5 | Ajuste do Modelo de Soma de Estados Essenciais | 107 |
| 4.4 | Absorção de estado excitados | 108 |
| 5 | CONCLUSÃO | 111 |
| | REFERÊNCIAS | 113 |
| | APÊNDICE A: Trabalhos publicados e participação em congressos | 121 |

1 INTRODUÇÃO

Em 1960, o físico experimental Theodore Harold Maiman foi o responsável pela primeira demonstração de ação laser (1), onde foi utilizado um cristal de rubi com emissão em 694.3 nm. No ano seguinte, em 1961, Franken e Kaiser e Garret demonstraram os primeiros fenômenos ópticos não lineares: a geração de segundo harmônico (2) e a absorção de dois fótons (3). Ambos os efeitos só puderam ser observados a partir de 1961 justamente pelo desenvolvimento do laser, que viabilizou uma fonte luminosa capaz de gerar um fluxo de fótons alto o suficiente para gerar efeitos ópticos não lineares. Assim, o advento do laser dividiu a espectroscopia, uma das áreas mais importantes da fotônica, em dois ramos: a espectroscopia linear e a espectroscopia não linear. Em conjunto com o desenvolvimento tecnológico dos lasers, o desenvolvimento da teoria quântica da interação da luz com a matéria permitiu a compressão cada vez maior da estrutura eletrônica dos materiais, permitindo explorar o potencial destes para aplicações em medicina, ciência dos materiais, farmacologia, telecomunicações, entre outros. (4–9) É importante destacar a contribuição da física Marie Goeppert-Mayer quando, em seu doutorado, introduziu os conceitos fundamentais para a compreensão do fenômeno de absorção multifotônica. (10) Em sua homenagem, a unidade da seção de choque de absorção multifotônica é representada em GM.

No caso da espectroscopia óptica não linear, a utilização de lasers pulsados é indispensável. Isso porque, para acessarmos essas propriedades dos materiais, é necessário aplicarmos ondas eletromagnéticas com campos elétricos da ordem do campo interatômico, os quais são da ordem de 10^{10} V/m. Se por exemplo, utilizarmos um laser CW (do inglês, *continuous wave*) com uma potência de 20W com um foco de $4\mu\text{m}$, atingiríamos uma intensidade de campo da ordem de 10^{10} W/m², o que corresponde à um campo da ordem de 10^6 V/m, que por sua vez é 10000 vezes menor do que o necessário. Por outro lado, com lasers pulsados intensidades da ordem de 10^{13} W/m² são atingidas, gerando campos da ordem do campo interatômico e assim possibilitando o estudo das propriedades ópticas não lineares.

Na área da espectroscopia óptica não linear a absorção de dois fótons tem grande destaque. Uma característica fundamental deste efeito é que sua magnitude depende não apenas do comprimento, mas também da intensidade do campo eletromagnético aplicado. Esta dependência promove uma característica intrínseca de alto confinamento espacial da excitação

multifotônica, de forma que os processos de absorção ocorrem apenas no volume focal do feixe. Tal efeito pode ser explorado em áreas como a microscopia por absorção de dois fótons e a terapia fotodinâmica. (11–16) Ademais, a absorção de dois fótons possibilita investigar detalhes dos estados eletrônicos em sistemas moleculares devido as diferentes regras de seleção por um e dois fótons. Por exemplo, uma dada molécula pode ter um estado pouco acessível por um fóton, mas bastante acessível por dois fótons.

Devido a necessidade de desenvolver novas tecnologias para aplicações em fotônica, materiais como polímeros, compostos orgânicos e estruturas vítreas se tornaram alvo de estudos espectroscópicos em óptica não linear devido as suas promissoras propriedades. Porém, dentre esses materiais, os compostos orgânicos vêm chamando bastante atenção devido ao rápido avanço da engenharia molecular, o que permite a síntese desses compostos em grande escala, possibilitando o emprego de compostos orgânicos em diversas áreas. (11–13,17–22) Em termos de engenharia molecular, uma prática comum é definir uma estrutura orgânica principal de interesse, chamada de *core*, e adicionar grupos periféricos à essa estrutura visando entender a influência desses grupos nas propriedades fotofísicas, tais como posição espectral e intensidade das bandas de absorção e eficiência quântica de fluorescência. Da mesma forma, é possível controlar as respostas ópticas não lineares como, por exemplo, a intensidade da seção de choque de absorção de dois fótons. Assim, é possível modelar estruturas orgânicas para que apresentem as melhores respostas ópticas lineares e não lineares para uma determinada tecnologia.

Na Fig.1 apresentamos a estrutura molecular de variantes de imidazopiridinas, de acordo com o número de átomos de nitrogênio e sua posição. A estrutura molecular mostrada na Fig. 1c) corresponde aos compostos estudados neste trabalho, onde está representado o *core* da imidazo[4,5-b]piridina, ou seja, a estrutura orgânica principal a qual os grupos periféricos foram adicionados. Esta estrutura é dada pela fusão de um anel piridínico com um anel imidazol.

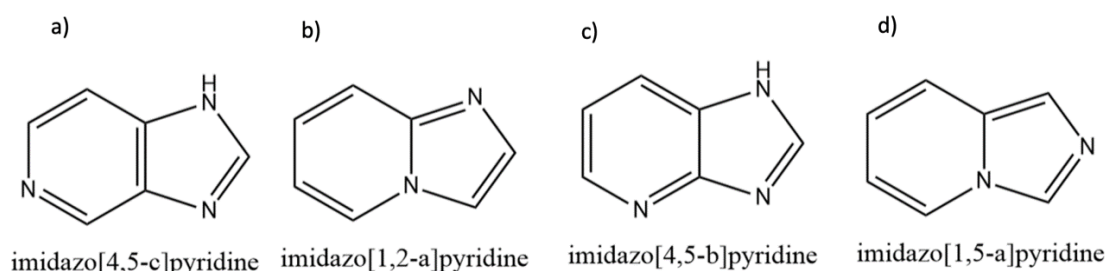


Figura 1 - Estrutura molecular das quatro variações dos núcleos de imidazopiridina

Fonte: Elaborada pelo autor

Compostos orgânicos da subclasse das imidazo[4,5-b]piridinas pertencem a classe de compostos N-heterocíclicos e apresentam inúmeras aplicações biológicas, principalmente na síntese de fármacos. Uma das características que tornam essa subclasse uma ótima opção para aplicações biológicas é o isosterismo com a molécula de purina (23), uma das bases nitrogenadas do DNA e do RNA, dando propriedades biológicas muito semelhantes a essas. Dentre as aplicações pode-se citar fármacos de ação antiviral (24), antiinflamatória (25), antimicrobica e antitumorais (26), antidepressivos (27) e anticonvulsante (28), para nomear alguns. O isosterismo com a molécula de purina ainda habilita essas moléculas a interagirem de forma eficiente com as moléculas de DNA e RNA, podendo ser alvo fluorescente para espectroscopia de DNA e RNA, que em sua forma natural não apresentam decaimentos radiativos. Assim a espectroscopia em bases análogas (29–31) torna-se uma alternativa para o estudo espectroscópico das bases naturais.

Além das aplicações biológicas, os compostos derivados de imidazo[4,5-b]piridina podem apresentar o fenômeno de transferência prótonica intramolecular no estado excitado (do inglês, excited state intramolecular proton transfer ou ESIPT). (32–36) Este fenômeno, como o próprio nome diz, ocorre quando a molécula está no estado excitado e, devido a mudança da densidade de cargas com relação ao estado fundamental, os centros ácidos e básicos da molécula ficam ainda mais ácidos e mais básicos e com isso, por meio de uma ligação de hidrogênio, ocorre a transferência de carga. Quando isso ocorre, é formado um tautômero no estado excitado, ou seja, uma nova espécie é formada e conseqüentemente outras propriedades podem ser investigadas como, por exemplo, a fluorescência e o tempo de vida dessa nova espécie. Todo esse processo ocorre na ordem de picossegundos; sendo assim, é necessário o emprego de técnicas de espectroscopia não linear para a investigação mais aprofundada desses efeitos.

Algumas aplicações vêm se utilizando deste efeito como portas lógicas moleculares (37), fotoestabilizadores (38), probes fluorescentes (39) e sistemas biológicos. (40)

Entretanto, estudos sobre a influência de grupos periféricos na absorção de dois fótons de compostos derivados de imidazopiridina são raros na literatura. Sendo assim, este trabalho tem como principal objetivo estudar a influência de grupos aceitadores de elétrons na absorção de dois fótons em compostos desta classe, dando mais *momentum* na investigação das suas propriedades ópticas e assim possibilitar mais ramificações para seu emprego. Assim, um grupo de seis derivados de imidazopiridinas diferenciadas por suas estruturas periféricas foi fornecida pela Profa. Sandrine Piguel (*Université Paris-Saclay*). Esse grupo de moléculas nunca teve suas propriedades ópticas lineares e não lineares caracterizadas e, sendo assim, o presente estudo apresenta resultados completamente novos com relação à essas moléculas.

Inicialmente foram empregadas técnicas de espectroscopia linear para a determinação das bandas de absorção, assim como das regiões espectrais de emissão de fluorescência. Esses resultados permitiram extrair importantes parâmetros moleculares como a absorptividade molar, momentos de dipolo de transição, *Stokes Shifts* e o tempo de vida radiativo através da aplicação da equação de Strickler-Berg. Além disso, medidas de eficiência quântica de fluorescência foram realizadas para determinarmos a eficiência do canal radiativo dos compostos estudados. Por fim, medidas solvatocrômicas e de anisotropia de fluorescência foram feitas para que parâmetros moleculares como a diferença de momento de dipolo permanente e o coeficiente de anisotropia fossem determinados. Tais parâmetros são importantes para a implementação do modelo fenomenológico de Soma de Estados e para obtermos uma caracterização mais completa dos compostos estudados. Sendo assim, técnicas de espectroscopia não linear como a Técnica de Varredura-Z (do inglês, *Z-Scan*) e medidas de absorção transiente via técnica de bombeio e prova (do inglês, *pump and probe*) foram empregadas. A primeira tem como objetivo obter o espectro da seção de choque de absorção de dois fótons, enquanto a segunda possibilita a visualização da absorção dos estados excitados do material, sendo possível determinar se as absorções são maiores ou menores do que as dos estados fundamentais, além de permitir extrair o tempo de vida de fluorescência.

Essa dissertação foi dividida em cinco capítulos onde: No segundo Capítulo é feita uma abordagem clássica da interação da luz com a matéria para descrever a resposta óptica linear e não linear, quando campos de baixa e alta intensidade são incididos no material. Em

contrapartida é realizada uma abordagem semi-clássica para descrever parâmetros fotofísicos como momento de dipolo de transição e o tempo de vida de fluorescência. Por fim, ainda seguindo uma abordagem semi-clássica, é discutido com detalhes os fundamentos teóricos da absorção de dois fótons e o modelo fenomenológico de Soma de Estados. No Capítulo três são apresentados alguns conceitos de não linearidades ópticas em compostos orgânicos, bem como os seis derivados de imidazopiridina estudados nesse trabalho. Ademais, são apresentadas as técnicas de espectroscopia linear e não linear empregadas na caracterização dos compostos. No Capítulo quatro são apresentados os resultados obtidos para as seis moléculas, tais como absorptividade molar, Stokes Shift, eficiência quântica de fluorescência, coeficiente de anisotropia de fluorescência, momentos de dipolo de transição, diferença de momento de dipolo permanente, espectro da seção de choque de absorção de dois fótons, modelamento do espectro de absorção de dois fótons via modelo de Soma de Estados (do inglês, *Sum Over States*), absorção de estados eletrônicos excitados e os cálculos de química quântica. Por fim, no Capítulo cinco são mostradas as conclusões finais com relação aos resultados obtidos, bem como perspectivas futuras para o prosseguimento dos estudos nessa classe de materiais orgânicos.

2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo, são apresentados os aspectos fundamentais da interação da luz com a matéria. Primeiramente é feita a abordagem teórica quando campos eletromagnéticos de baixa intensidade interagem com um elétron, levando-o à um movimento que pode ser descrito como um oscilador harmônico. Feita esta descrição, é realizada uma discussão a respeito de efeitos como absorção e refração linear, assim como propriedades fotofísicas como momentos de dipolo de transição e tempo de vida de fluorescência. Em seguida, é realizada a abordagem teórica para campos eletromagnéticos de alta intensidade, resultando em um movimento anarmônico do elétron e assim efeitos como absorção não linear podem ser descritos. Por meio da teoria de perturbação dependente do tempo (TPDT) é determinada a expressão que descreve a seção de choque de absorção de dois fótons. Por fim, o modelo fenomenológico *Sum over States* é apresentado, o qual permite descrever o espectro de absorção de dois fótons considerando apenas os estados essenciais que descrevem os compostos estudados.

2.1 Polarização linear

Os efeitos lineares da interação de um campo eletromagnético com a matéria podem ser entendidos com o Modelo de Drude-Lorentz (41). Trata-se de um modelo simplificado, onde é considerado que o átomo consiste em um núcleo ligado a um elétron por uma mola. A Figura 2 ilustra o Modelo de Drude-Lorentz representado por um núcleo ligado à um elétron de massa m por uma força de constante elástica k .

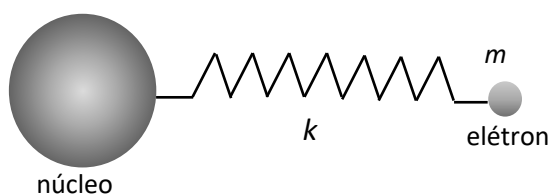


Figura 2 - Ilustração do Modelo de Drude-Lorentz para a representação de um átomo

Fonte: Elaborada pelo autor

Se o átomo estiver na presença de um campo eletromagnético, o elétron irá oscilar harmonicamente e seu movimento poderá ser descrito pela Segunda Lei de Newton, assim obtém-se a seguinte equação de movimento:

$$m\dot{\mathbf{r}}(t) = -\left(e\mathbf{E} + \frac{e}{c}\dot{\mathbf{r}}(t) \times \mathbf{B}\right) - m\gamma\dot{\mathbf{r}}(t) - m\omega_0^2\mathbf{r}(t) \quad (2.1.1)$$

onde m é a massa do elétron e $\mathbf{r}(t)$ é a função que descreve a posição do elétron no tempo. Suas derivadas temporais são representadas por $\dot{\mathbf{r}}(t)$ e $\ddot{\mathbf{r}}(t)$ como sendo a velocidade e a aceleração do elétron, respectivamente. O segundo termo da Eq. (2.1.1) representa a Força de Lorentz, onde e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz, \mathbf{E} e \mathbf{B} são os campos elétrico e magnético, respectivamente, que atuam no elétron. O terceiro termo é a força dissipativa que está relacionada à emissão de radiação eletromagnética devido ao movimento acelerado do elétron, o qual é proporcional a velocidade e a uma constante de amortecimento γ . Por fim, o quarto termo representa a força restauradora que existe entre o elétron e o núcleo, onde ω_0 é a frequência natural do sistema, e é dada por:

$$\omega_0^2 = k/m \quad (2.1.2)$$

onde k é a constante de força da atração núcleo-elétron. Considerando que o movimento do elétron será unidimensional na direção do campo eletromagnético aplicado a Eq. (2.1.1) é escrita da seguinte forma:

$$m\ddot{x}(t) = -e\left(E + \frac{\dot{x}(t)}{c} \times B\right) - m\gamma\dot{x}(t) - m\omega_0^2x(t) \quad (2.1.3)$$

Pode-se também assumir que a velocidade do elétron é muito menor do que a velocidade da luz (aproximação não relativística) e, sendo assim, obtém-se a seguinte equação à ser resolvida:

$$\ddot{x}(t) + \gamma\dot{x}(t) + \omega_0^2x(t) = -\frac{e}{m}E \quad (2.1.4)$$

Para resolver a Eq. (2.1.4) primeiramente é necessário definir uma expressão para o campo elétrico. Sendo assim, supondo um campo elétrico oscilante monocromático dado por:

$$\tilde{E}(t) = E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1.5)$$

obtem-se

$$\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = -\frac{E_0 e}{m} e^{-i\omega t} \quad (2.1.6)$$

onde é usado o *ansatz* $x = x_0 e^{-i\omega t}$ para resolver a equação diferencial. Sendo assim, é substituída a solução e o campo elétrico proposto na Eq. (2.1.6) e obtém-se:

$$-\omega^2 x_0 e^{-i\omega t} - i\gamma \omega x_0 e^{-i\omega t} + \omega_0^2 x_0 e^{-i\omega t} = -\frac{eE_0}{m} e^{-i\omega t} \quad (2.1.7)$$

Resolvendo a Eq. (2.1.7) para x_0 é obtida a expressão

$$x_0 = -\frac{e}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_0 \quad (2.1.8)$$

Sendo assim, a equação de movimento do elétron quando submetido à um campo elétrico oscilante monocromático é dada por:

$$x(t) = -\frac{e}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1.9)$$

A Eq. (2.1.9) mostra que o movimento do elétron é ressonante com a oscilação do campo elétrico aplicado. Assim, pode-se escrever o momento dipolar do elétron como:

$$p(t) = -ex(t) = -\frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1.10)$$

e, por consequência, a polarização total do meio será dada por:

$$P(t) = Np(t) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1.11)$$

onde N é o número de dipolos presentes por unidade de volume no meio material polarizado. Quando a Eq. (2.1.11) é comparada com a relação constitutiva da polarização dada por:

$$P(t) = \varepsilon_0 \tilde{\chi} E(t) \quad (2.1.12)$$

é possível escrever a susceptibilidade elétrica de primeira ordem do meio

$$\tilde{\chi} = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (2.1.13)$$

A partir da Eq. (2.1.13) determina-se o índice de refração complexo do material através da relação

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \tilde{\chi}} \approx 1 + \frac{1}{2} \tilde{\chi} = n + i\kappa \quad (2.1.14)$$

onde n representa o índice de refração linear do material e κ é proporcional à absorção linear do material. Essas quantidades estão relacionadas a parte real e a parte imaginárias do índice de refração complexo, de forma que

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{2} \Re\{\tilde{\chi}\} = 1 + \frac{1}{2} \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (2.1.15)$$

e

$$\kappa(\omega) = \Im\{\tilde{\chi}\} = \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (2.1.16)$$

Um parâmetro importante que é extraído do coeficiente κ é o coeficiente de absorção linear $\alpha(\omega)$. Essas duas quantidades se relacionam através da seguinte expressão (41):

$$\alpha(\omega) = 2\kappa\omega/c = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 mc} \frac{\omega^2\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (2.1.17)$$

A Figura 3 mostra como o índice de refração linear e o coeficiente de absorção linear variam com a frequência da luz. Ademais, para o caso do gráfico do coeficiente de absorção linear (Fig. 2b), é mostrado a influência da constante de amortecimento na absorção linear do material.

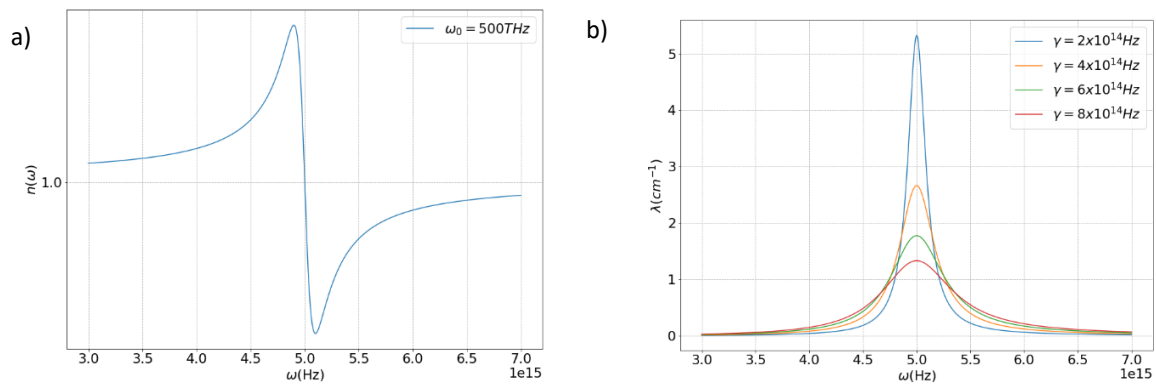


Figura 3- a) Gráfico da variação do índice de refração linear em função da frequência da luz. b) Gráfico da variação do coeficiente de absorção linear em função da frequência da luz para quatro coeficientes de amortecimento distintos.

Fonte: Elaborada pelo autor

Algo importante a ser notado na Eq. (2.1.15) e na Eq. (2.1.17) é que o índice de refração linear e o coeficiente de absorção linear não dependem da intensidade do campo aplicado. Isto decorre do fato que estamos no regime da Óptica Linear, ou seja, não é considerado que o campo eletromagnético tem intensidade suficiente para provocar um movimento eletrônico anarmônico e, conseqüentemente, não há o surgimento de efeitos não lineares neste regime.

2.2 Momento de dipolo de transição

Os momentos de dipolo de transição do estado fundamental para os estados excitados (μ_{0f}) são extremamente relevantes para a análise dos espectros de absorção de dois fótons (A2F), e podem ser determinados a partir do espectro de absorção de um fóton (A1F). A determinação experimental de parâmetros fotofísicos do sistema é fundamental para o modelamento dos resultados da óptica não linear. Assim, a seguir apresentamos uma abordagem breve a respeito da relação entre o espectro de A1F e os momentos de dipolo de transição do estado fundamental para os estados excitados.

O primeiro passo para a construção da expressão que relaciona os μ_{0f} e o espectro de A1F passa por encontrar uma conexão entre a força de oscilador f_{ik} (que é diretamente ligado ao coeficiente de absorção linear α) e o coeficiente B_{ik} de Einstein. O subíndice ik representa os estados iniciais, i , e finais, k , com energias E_i e E_k , respectivamente. Sendo assim, escreve-se a intensidade de radiação eletromagnética que é absorvida por um meio da seguinte forma:

$$I_{abs} = c\rho(\nu)\alpha \quad (2.2.1)$$

onde c é a velocidade da luz e $\rho(\nu)$ é a densidade de energia eletromagnética. Integra-se a Eq. (2.2.1) sobre o espectro de frequências da banda de absorção obtém-se

$$\mathcal{P}_{abs} = \frac{d\rho(\nu)}{d\nu} = c\rho(\nu) \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.2.2)$$

que corresponde a densidade de potência absorvida. Nesta integral, considera-se que a densidade de energia espectral se mantém constante para uma mesma banda de energia, como ν_i e ν_f sendo o início e final da banda de absorção, respectivamente. Uma outra forma de escrever a densidade de potência absorvida é por meio do coeficiente B_{ik} de Einstein (42), tal que

$$\mathcal{P}_{abs} = \frac{d\rho(\nu)}{dt} = (h\nu_{01})(B_{01}\rho(\nu))N_0 \quad (2.2.3)$$

onde $h\nu_{01}$ é a energia absorvida na transição $0 \rightarrow 1$, com uma taxa descrita pelo produto $B_{01}\rho(\nu)$ com uma densidade de estados N_0 . Comparando as Eq. (2.2.2) e Eq. (2.2.3) escreve-se a seguinte expressão:

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \frac{h\nu_{01}B_{01}N_0}{c} \quad (2.2.4)$$

Com isso construiu-se a relação entre o coeficiente de AIF, que se trata de uma grandeza determinada a partir do espectro de absorção linear, com o coeficiente B_{01} de Einstein.

É possível reescrever a Eq. (2.2.4) em função da parte imaginária do índice de refração complexo (por meio do coeficiente de absorção linear), que por sua vez, possui uma relação direta com a força de oscilador f_{01} . Assim, reescreve-se $\alpha(\nu) = \frac{4\pi\nu\kappa(\nu)}{c}$ e obtém-se

$$B_{01} = \frac{4\pi}{hN_0} \int \kappa(\nu) d\nu \quad (2.2.5)$$

Como o coeficiente κ já foi determinado na Eq. (2.1.16), tem-se que

$$B_{01} = \frac{4\pi}{hN_0} \frac{N_0 e^2 f_{01}}{16\pi\epsilon_0 m \nu_{01}} \int \frac{\gamma_{01}}{(2\pi\nu_{01} - 2\pi\nu)^2 - \left(\frac{\gamma_{01}}{2}\right)^2} d\nu \quad (2.2.6)$$

onde m é a massa do elétron e foi adicionado na Eq. (2.1.16) a força de oscilador f_{ik} . Isto se deve ao fato que se considera que as probabilidades de o elétron ir do estado fundamental para o primeiro estado excitado é diferente da probabilidade de o elétron ir para o segundo estado excitado e assim para os demais estados eletrônicos. Ainda, o somatório sobre todos os estados eletrônicos excitados k de f_{ik} foi suprimido por estarmos considerando processos próximos a ressonância do primeiro estado excitado. Com isso, resolvendo a integral obtém-se a expressão

$$B_{01} = \frac{e^2}{4\epsilon_0 m h \nu_{01}} f_{01} \quad (2.2.7)$$

Agora é necessário determinar uma relação entre o coeficiente B_{01} e os momentos de dipolo de transição μ_{01} para obter uma expressão que relacione a força de oscilador e os momentos de dipolo de transição. O coeficiente A_{10} de Einstein relaciona-se com o valor médio da potência irradiada por um dipolo elétrico por

$$A_{10} = \frac{\langle P_{01} \rangle}{h\nu_{01}} \quad (2.2.8)$$

que por sua vez se relaciona com o coeficiente B_{01} através de

$$A_{10} = \frac{8\pi h\nu_{01}^3 B_{01}}{c^3} \quad (2.2.9)$$

Assim substituindo a Eq. (2.2.8) na Eq. (2.2.9) encontra-se:

$$B_{01} = \frac{c^3 \langle P_{01} \rangle}{8\pi h^2 \nu_{01}^4} \quad (2.2.10)$$

A potência emitida por um dipolo elétrico quando realiza a transição $0 \rightarrow 1$ é dada por (43):

$$\langle P_{01} \rangle = \int \langle \vec{S} \rangle \cdot d\vec{a} = \frac{\omega^4 |2\mu_{01}|^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} = \frac{16\pi^3 \nu_{01}^4 |\mu_{01}|^2}{3\epsilon_0 c^3} \quad (2.2.11)$$

onde $\langle \vec{S} \rangle$ é a média temporal do vetor de Poyting. O fator multiplicativo de dois foi colocado devido a multiplicidade do spin. Substituindo a Eq. (2.2.11) na Eq. (2.2.10) obtém-se:

$$B_{01} = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 h^2} |\mu_{01}|^2 \quad (2.2.12)$$

Esta expressão permite determinar uma relação direta entre a força de oscilador f_{ik} e os momentos de dipolo de transição μ_{01} dada por:

$$f_{01} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{m}{e^2 h} \nu_{01} |\mu_{01}|^2 \quad (2.2.13)$$

Com isso, escreve-se uma relação entre a intensidade experimental integrada da banda de absorção de um fóton, e assim obtém-se uma expressão que possibilita calcular o momento de dipolo de transição do estado fundamental para o estado excitado. Como o objetivo inicial era obter uma relação entre o momento de dipolo de transição e o coeficiente de absorção do material, basta agora escrever a relação entre a força de oscilador e o coeficiente de absorção. A força de oscilador f_{ik} se relaciona com o coeficiente de absorção linear da seguinte forma (44):

$$f_{01} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.2.14)$$

onde N é a densidade de moléculas por unidade de volume. Igualando a Eq. (2.2.13) e a Eq. (2.2.14) tem-se:

$$\mu_{01} = \sqrt{\frac{3}{8\pi^3} \frac{hc}{N} \frac{n}{L^2} \frac{1}{\nu_{01}} \int \alpha(\nu) d\nu} \quad (2.2.15)$$

onde L é o fator de correção de campo local de Onsager dado por $L = \frac{3n^2}{2n^2+1}$ e n é o índice de refração do meio que envolve o sistema (solvente utilizado para diluir o composto orgânico a ser estudado). Assim, a partir do espectro de absorção de um fóton é possível integrar a área espectral correspondente a banda de absorção relacionada a transição do estado fundamental para os estados excitados, e determinar os momentos de dipolo de transição de forma experimental.

2.3 Equação de Strickler-Berg

O tempo de vida de fluorescência é uma propriedade fotofísica que merece destaque quando moléculas orgânicas são estudadas. Quando o composto orgânico interage com a radiação eletromagnética e ocorre o processo de absorção, os elétrons deste vão para um estado

de maior energia e assim perdem essa energia, principalmente de duas maneiras: (i) processos não radiativos como relaxações vibracionais, conversão interna e cruzamento inter sistema e (ii) processos radiativos como fluorescência e fosforescência. No caso de processos radiativos, se a emissão desse fóton for proveniente de uma transição de um estado excitado singlete (S_1) para o estado fundamental (S_0), o processo é chamado de fluorescência. No caso de uma transição de um estado excitado tripleto (T_1) para o estado fundamental (S_0) com emissão de um fóton, o processo é chamado de fosforescência. A diferença básica desses dois processos é que devido às regras de seleção por dipolo elétrico, as transições permitidas são aquelas onde a multiplicidade de spin se mantém inalterada durante a transição, ou seja, transições singlete \rightarrow singlete são permitidas e singlete \rightarrow tripleto são proibidas. A consequência disto será no tempo de desativação do estado eletrônico; no caso da fluorescência o processo é da ordem de nanossegundos, já para a fosforescência pode-se chegar a ser da ordem de segundos (45). Para visualizar de forma mais clara os processos citados, eles podem ser representados em um Diagrama de Jablonski, ilustrado na Figura 4.

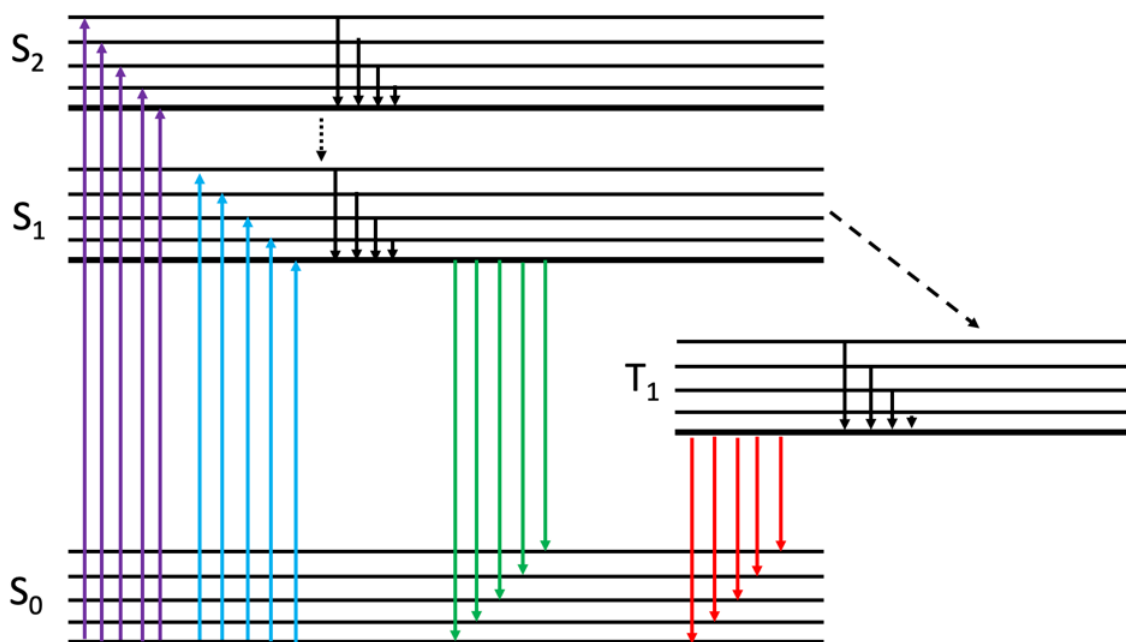


Figura 4- Representação de diagrama de três níveis ilustrando os processos de absorção, decaimentos não radiativos e radiativos.

Fonte: Elaborada pelo autor

As setas roxas e azuis indicam a absorção dos elétrons no estado fundamental para os níveis vibracionais do segundo e do primeiro estado excitado, respectivamente. Já as setas

pretas contínuas e pontilhadas indicam as perdas de energia via relaxação vibracional (conversão interna) dos estados eletrônicos de maior energia e a passagem para um estado tripleto (cruzamento intersistema), respectivamente. Ambos os processos de conversão interna e cruzamento intersistema são não radiativos. Por fim, as setas verdes e vermelhas representam o decaimento radiativo do primeiro estado excitado singleto e tripleto para os níveis vibracionais do estado fundamental, respectivamente. Esses processos são chamados de fluorescência e fosforescência.

Com o avanço dos sistemas de detecção é possível realizar coletas do sinal de fluorescência e extrair o tempo de vida desse processo. Porém, alguns tipos de moléculas orgânicas podem apresentar tempos mais curtos do que tais sistemas são capazes de captar, podendo levar a um comprometimento do sinal de fluorescência. Sendo assim, é necessário buscar outras formas de estimar o tempo de vida de fluorescência visando obter uma caracterização completa das propriedades fotofísicas.

Uma alternativa para isso é, através de uma abordagem semi-clássica da interação da luz com a matéria, relacionar o tempo de vida radiativo aos espectros de absorção de um fóton e de fluorescência, medidos diretamente em um espectrofotômetro e um fluorímetro, respectivamente. Com o tempo de vida radiativo é possível obter o tempo de vida de fluorescência a partir da multiplicação deste pela eficiência quântica de fluorescência, que pode ser obtida de forma experimental. Portanto, diferentemente de medidas diretas do tempo de vida de fluorescência como, por exemplo, as medidas de fluorescência resolvida no tempo e de absorção transiente (realizadas neste trabalho), por este método, que será descrito à seguir, o tempo de vida de fluorescência é um resultado indireto, obtido a partir do espectro de absorção linear, fluorescência e de medidas de eficiência quântica de fluorescência.

O sistema físico será descrito por dois níveis eletrônicos $|g\rangle$ e $|f\rangle$, sendo eles o nível eletrônico correspondente ao estado fundamental e ao estado excitado, respectivamente. As funções de onda que descrevem o elétron em cada um desses estados serão identificadas como ψ_g e ψ_f . Além disso, serão considerados apenas os estados vibracionais de cada estado eletrônico, assim contribuições devido às rotações e translações não serão parte do problema. Desta forma, a função de onda de cada estado vibrônico pode ser escrita como mostrado na Eq. (2.3.1) e na Eq. (2.3.2), onde foi considerada a aproximação de Born-Oppenheimer (46):

$$\Psi_{gv}(x, Q) = \psi_g(x, Q)\phi_{gv}(Q) \quad (2.3.1)$$

$$\Psi_{fu}(x, Q) = \psi_f(x, Q)\phi_{fu}(Q) \quad (2.3.2)$$

As coordenadas x e Q referem-se às coordenadas eletrônica e normais (coordenadas nucleares negligenciando movimentos de translação e rotação), respectivamente. Assim, processos de absorção e fluorescência podem ser descritos como $g0 \rightarrow \sum_u fu$ e $f0 \rightarrow \sum_v gv$ respectivamente. A notação $g0$ faz referência ao estado vibrônico $|g0\rangle$, onde o “0” representa o estado vibracional fundamental, e de forma análoga para o estado vibrônico $|f0\rangle$. É perfeitamente aceitável considerar que os elétrons estarão no estado vibracional fundamental antes da excitação com radiação eletromagnética, devido ao fato que medidas são realizadas a temperaturas próximas à 296K. Além disso, pela Regra de Kasha (47), sabe-se que o elétron perde energia não radiativamente até o estado vibracional fundamental do primeiro estado excitado, para então decair para o estado fundamental eletrônico emitindo fluorescência.

Com a descrição do sistema feita, reescreve-se a Eq. (2.2.12) englobando todas as constantes em apenas uma, pois para este cálculo não é importante elas estarem explicitadas, e escreve-se o operador momento de dipolo em sua forma integral. Assim,

$$B_{gv \rightarrow fu} = K \left| \iint \Psi_{gv}(x, Q) \boldsymbol{\mu}(x) \Psi_{fu}(x, Q) dx dQ \right|^2 \quad (2.3.3)$$

onde K representa as constantes da Eq. (2.2.12), $\boldsymbol{\mu}(x)$ é o operador momento de dipolo elétrico e $gv \rightarrow fu$ representa a transição entre esses estados vibrônicos. Agora, utilizando as Eq. (2.3.1) e Eq. (2.3.2) tem-se que:

$$B_{gv \rightarrow fu} = K \left| \iint \psi_g^*(x, Q) \phi_{gv}^*(Q) \boldsymbol{\mu}(x) \psi_f(x, Q) \phi_{fu}(Q) dx dQ \right|^2 \quad (2.3.4)$$

Como o operador momento de dipolo elétrico atua somente nas coordenadas eletrônicas, a Eq. (2.3.4) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$B_{gv \rightarrow fu} = K \left| \int \phi_{gv}^*(Q) \boldsymbol{\mu}_{gf}(Q) \phi_{fu}(Q) dQ \right|^2 \quad (2.3.5)$$

onde $\mu_{gf}(Q) = \left(\int \psi_g(x, Q) \boldsymbol{\mu}(x) \psi_f(x, Q) dx \right)$ é o operador momento de dipolo elétrico de transição para o núcleo em uma posição Q . Agora, considerando deslocamentos pequenos com relação à posição de equilíbrio, podemos considerar que $\mu_{fg}(Q) \approx \mu_{fg}(0)$ de forma que

$$B_{gv \rightarrow fu} = K |\mu_{fg}(0)|^2 |\phi_{gv}^*(Q) \phi_{fu}(Q)|^2 \quad (2.3.6)$$

A taxa total do coeficiente B de Einstein para uma transição do nível $|f0\rangle$ para o estado fundamental é escrita como

$$B_{f0 \rightarrow g} = \sum_v B_{f0 \rightarrow gv} = K |\mu_{fg}(0)|^2 \sum_v \left| \int \phi_{f0}^* \phi_{gv} dQ \right|^2 \quad (2.3.7)$$

onde o somatório relaciona-se com a intensidade de fluorescência da banda vibrônica associada.

Como o interesse é determinar a relação do espectro de absorção com o tempo de vida radiativo, primeiramente usa-se a relação entre os Coeficiente de Einstein, dada pela Eq. (2.2.9), para chegar em

$$A_{f0 \rightarrow g} = \frac{8\pi h n^3}{c^3} K |\mu_{fg}(0)|^2 \sum_v \nu_{f0 \rightarrow gv}^3 \left| \int \phi_{f0}^* \phi_{gv} dQ \right|^2 \quad (2.3.8)$$

Escrevendo $A_{f0 \rightarrow g} = 1/\tau_r$ e usando a ortonormalidade das funções de onda, tem-se

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{8\pi h n^3}{c^3} K |\mu_{fg}(0)|^2 \sum_v \nu_{f0 \rightarrow gv}^3 \left| \int \phi_{f0}^* \phi_{gv} dQ \right|^2 \times \frac{1}{\sum_v \left| \int \phi_{f0}^* \phi_{gv} dQ \right|^2} \quad (2.3.9)$$

onde os termos individuais que estão contidos no somatório estão associados com a intensidade da banda vibrônica no espectro de fluorescência, à menos de uma constante multiplicativa.

Assim,

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{8\pi h n^3}{c^3} K |\mu_{fg}(0)|^2 \int F(\nu) d\nu \times \left[\int \nu_{f_0 \rightarrow g}^{-3} F(\nu) d\nu \right]^{-1} \quad (2.3.10)$$

identificando o termo $\int F(\nu) d\nu \times \left[\int \nu_{f_0 \rightarrow g}^{-3} F(\nu) d\nu \right]^{-1}$ como sendo o recíproco do valor médio de ν^{-3} , que pode ser escrito como $\langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1}$ (48,49). Por fim, conecta-se o produto $K |\mu_{fg}(0)|^2$ com o espectro de absorção escrevendo a expressão para o número de moléculas excitadas por segundo com fótons de energia $h\nu$ partindo do estado vibrônico $|g0\rangle$ para um estado vibrônico excitado $|fu\rangle$

$$\Delta N_{g_0 \rightarrow fu}(\nu) = -\frac{I(\nu)}{h\nu} = -\frac{c}{n} d\rho(\nu) \times \frac{1}{h\nu} \quad (2.3.11)$$

$d\rho$ é a densidade de energia eletromagnética, c é a velocidade da luz e n é o índice de refração do meio. A partir da Lei de Beer-Lambert (50), escreve-se a densidade de energia eletromagnética quando atravessa um meio de espessura dx como $d\rho(\nu) = -2.303\varepsilon(\nu)\rho(\nu_{g_0 \rightarrow fu})Cdx$, onde C é a concentração de moléculas por unidade de volume e $\varepsilon(\nu)$ é a absorptividade molar do meio absorvedor. Assim, a Eq. (2.3.11) se torna:

$$\Delta N_{g_0 \rightarrow fu}(\nu) = \frac{c}{h\nu n} 2.303\varepsilon(\nu)\rho(\nu_{g_0 \rightarrow fu})Cdx \quad (2.3.12)$$

Escrevendo que $Cdx = 1000\mathcal{R}^{-1}N_{g_0}$ (49), onde \mathcal{R} é a constante de Avogadro e N_{g_0} é o número de moléculas que serão excitadas a partir do estado vibrônico $|g0\rangle$, e considerando que para obtermos a probabilidade de a molécula ir para o estado vibrônico $|fu\rangle$ devemos integrar sob um intervalo finito de frequências temos

$$\Delta N_{g_0 \rightarrow fu}(\nu) = N_{g_0} \left[\left(\frac{2303N_{g_0}c}{\mathcal{R}hn} \right) \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu \right] \rho(\nu_{g_0 \rightarrow fu}) \quad (2.3.13)$$

A Eq. (2.3.13) nos fornece a probabilidade de transição de uma molécula no estado fundamental para o estado $|fu\rangle$. Neste caso, a excitação é unidirecional, como ocorre, por exemplo, quando proveniente de uma fonte de excitação laser. Porém, a probabilidade de transição pode ser escrita como simplesmente $N_{g_0}B_{g_0 \rightarrow fu}\rho(\nu_{g_0 \rightarrow fu})$. Em teoria, a única diferença entre as duas definições é que no caso da segunda, os fótons podem ser provenientes de direções aleatórias. Contudo, considerando que temos uma distribuição espacial randômica de moléculas em uma dada solução, para uma dada quantidade de energia eletromagnética a probabilidade deve ser a mesma. Assim,

$$B_{g_0 \rightarrow fu} = \left(\frac{2303c}{\mathcal{R}hn} \right) \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (2.3.14)$$

Por fim, determina-se à Equação de Strickler-Berg

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \left(\frac{2303}{\mathcal{R}} \right) \langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} \times \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (2.3.15)$$

A Eq. (2.3.15) permite a partir de medidas de absorção linear e emissão de fluorescência estimar o tempo de vida de radiativo. Métodos diretos de medição certamente podem proporcionar resultados mais precisos, porém como já dito, alguns compostos apresentam decaimentos radiativos mais rápidos do que a resposta do detector e, assim, impossibilitando a realização da medida. Desta forma, este método surge como uma boa alternativa para determinação do tempo de vida de fluorescência

2.4 Polarização Não-Linear

Na seção 2.2 foi apresentado o comportamento de um sistema atômico na presença de campos eletromagnéticos que não são da ordem do campo interatômico, levando à uma descrição harmônica para o movimento do elétron. Contudo, o comportamento do elétron quando são aplicados campos eletromagnéticos da ordem do campo interatômico ($10^8 V/cm$) deixa de ser harmônico, e passa a ser descrito como um oscilador não harmônico devido a

distorções no potencial restaurador. Desta forma, será utilizada a equação de movimento não-linear, que basicamente trata-se do Modelo de Drude-Lorentz modificado e, para isso, será introduzido um termo não linear na força restauradora. Este termo não linear dará origem a vários efeitos não-lineares, como absorção e refração não linear.

A polarização não linear pode apresentar diferentes termos dependendo da simetria do material estudado. No caso de materiais centrossimétricos (soluções e vidros, por exemplo), veremos que apenas susceptibilidades de ordem ímpar irão compor o vetor de polarização; já para materiais não centrossimétricos (cristais, por exemplo) todos os termos de susceptibilidades estão presentes no vetor de polarização. Neste trabalho, os compostos orgânicos foram estudados em solução e por isso o enfoque será para materiais com centro de inversão. Contudo, os detalhes matemáticos para materiais não centrossimétricos podem ser encontrados na ref. (51)

No caso de meios que apresentam um centro de inversão, isto é, a polarização induzida no material não apresenta dependência com a direção do campo eletromagnético aplicado, é introduzido um termo de correção $mbx^3(t)$ na equação de movimento. Assim, a equação de movimento não linear será dada por

$$m\ddot{x}(t) + m\gamma\dot{x}(t) + m\omega_0^2x(t) - mbx^3(t) = -eE_0e^{-i\omega t} \quad (2.4.1)$$

onde b é um parâmetro de amplitude não linear que está relacionado com a resposta do elétron ao campo eletromagnético incidente. O potencial restaurador agora será dado por

$$U_{restaurador} = - \int (-m\omega_0^2x + mbx^3)dx = +\frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 - \frac{1}{4}mbx^4 \quad (2.4.2)$$

de forma que depende de potências pares de $x(t)$, e assim $U(x) = U(-x)$. Essa simetria no potencial restaurador ocorre para meios materiais centrossimétricos, ou seja, o desenvolvimento que será feito para a Eq. (2.4.1) é válido apenas para este tipo de meio material. O caso dos meios materiais não centrossimétricos possui uma análise similar e será detalhada na próxima subseção. Este modelo de Drude-Lorentz modificado é uma boa aproximação para descrever o movimento do elétron, pois agora não teremos mais potencial perfeitamente parabólico. A

Figura 5 ilustra a forma de um potencial parabólico com e sem o parâmetro de não-linearidade b .

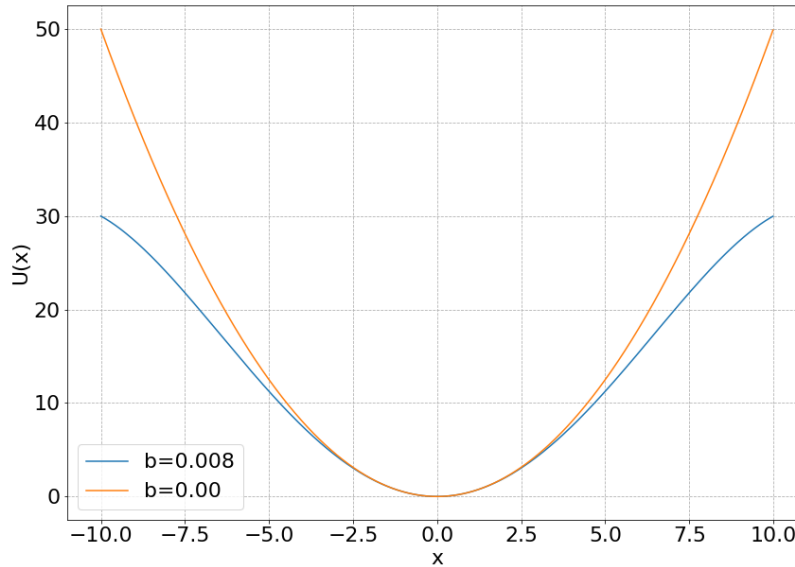


Figura 5 - Gráfico ilustrando o caso quando não temos a não-linearidade no potencial restaurador (linha azul) e quando inserimos a não-linearidade no potencial restaurador (linha laranja). Notamos que para $b = 0.008$ a parábola é levemente distorcida simetricamente

Fonte: Elaborada pelo autor

Acham-se as soluções da Eq. (2.4.1) assumindo que o campo aplicado tem intensidade suficientemente forte para provocar a distorção no potencial, porém ainda é considerado perturbativo, ou seja, $\omega_0^2 x \gg bx^3$, de forma que podemos buscar soluções para a Eq. (2.4.1) por meio de métodos perturbativos. Assim, a equação de movimento fica

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x - bx^3 = \frac{\delta e E_0 e^{-i\omega t}}{m} \quad (2.4.3)$$

onde $\delta \ll 1$. Para este tipo de equação diferencial, o *ansatz* é bem conhecido, e é dado por uma série de potências em δ , ou seja

$$x = \delta^1 x^{(1)} + \delta^2 x^{(2)} + \delta^3 x^{(3)} + \dots \quad (2.4.4)$$

onde os expoentes das posições indicam a ordem da equação diferencial. Aqui, interessam-se discutir efeitos de terceira ordem, e por isso, expandi-se a Eq. (2.4.4) até o terceiro termo. Agora, substituindo o *ansatz* proposto na Eq. (2.4.1) fica-se com a seguinte expressão

$$(\delta^1 \ddot{x}^{(1)} + \delta^2 \ddot{x}^{(2)} + \delta^3 \ddot{x}^{(3)} + \dots) + \gamma(\delta^1 \dot{x}^{(1)} + \delta^2 \dot{x}^{(2)} + \delta^3 \dot{x}^{(3)} + \dots) + \omega_0^2(\delta^1 x^{(1)} + \delta^2 x^{(2)} + \delta^3 x^{(3)} + \dots) - b(\delta^1 x^{(1)} + \delta^2 x^{(2)} + \delta^3 x^{(3)} + \dots)^3 = \frac{\delta e E(t)}{m} \quad (2.4.5)$$

Com a Eq. (2.4.5) pode-se expandir o termo proporcional ao coeficiente de anarmonicidade b e escrever as equações diferenciais que possuem as mesmas ordens em δ . Como já dito, o interesse é nos fenômenos não lineares de terceira ordem e, por isso, expande-se o termo não harmônico até a terceira potência de δ . Desta forma, restam três equações diferenciais

$$\ddot{x}^{(1)} + \gamma \dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)} = \frac{e E(t)}{m} \quad (2.4.6)$$

$$\ddot{x}^{(2)} + \gamma \dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} = 0 \quad (2.4.7)$$

$$\ddot{x}^{(3)} + \gamma \dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} - b(x^{(1)})^3 = 0 \quad (2.4.8)$$

A solução da Eq. (2.4.6) já foi determinada na seção anterior e é dada pela Eq. (2.1.9). Já a Eq. (2.4.7) trata-se da equação de movimento de um elétron amortecido e não forçado, sendo assim, a solução estacionária para a Eq. (2.4.7) é simplesmente $x^{(2)} = 0$. Para meios com simetria de inversão, não somente o termo $x^{(2)}$ será nulo, assim como todos os termos em x de ordem par. Isso ocorre pelo fato que a polarização do meio $P(x) = P(-x)$ fazendo com que as não linearidades de ordem par sejam nulas. Por fim, pode-se escrever a Eq. (2.4.8) da seguinte forma

$$\ddot{x}^{(3)} + \gamma \dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} = -b \left(\frac{e}{m}\right)^3 \frac{1}{D^3(\omega)} E_0^3 e^{-3i\omega t} \quad (2.4.9)$$

onde $D(\omega) = (\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega$. Para resolvermos a Eq. (2.26) será proposto o *ansatz* da seguinte forma:

$$x(t)^{(3)} = x_0^{(3)}(\omega)e^{-3i\omega t} \quad (2.4.10)$$

Agora, substituindo o *ansatz* na Eq. (2.4.9) fica-se com

$$(\omega_0^2 - 9\omega^2 - 3\omega i\gamma)x^{(3)} = -b \left(\frac{e}{m}\right)^3 \frac{1}{D^3(\omega)} E_0^3 e^{-3i\omega t} \quad (2.4.11)$$

Assim, pode-se escrever a função $x^{(3)}(t)$ da seguinte forma:

$$x^{(3)}(t) = -b \left(\frac{e}{m}\right)^3 \frac{1}{D^3(\omega)D(3\omega)} E^3(t) \quad (2.4.12)$$

onde $D(3\omega) = (\omega_0^2 - 9\omega^2 - 3i\gamma\omega)$. Com a Eq. (2.4.12) é possível escrever a polarização para materiais centrossimétricos:

$$P(t) = -Nex(t) \quad (2.4.13)$$

onde N é o número de dipolos por unidade de volume. Então, ficamos com

$$P(t) = N \left(\frac{e^2}{m} \frac{1}{D(\omega)} E(t) + \frac{be^4}{m^3} \frac{1}{D^3(\omega)D(3\omega)} E^3(t) + \dots \right) \quad (2.4.14)$$

Assim, consegue-se identificar as susceptibilidades de primeira e terceira ordem, e escrever o vetor de polarização da seguinte forma

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \quad (2.4.15)$$

onde $\chi^{(1)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades de primeira e terceira ordem. Como pode-se ver, a polarização de materiais centrossimétricos não apresenta as susceptibilidades de ordem par, ou seja, $\chi^{(2)} = \chi^{(4)} = \chi^{(6)} = 0$. Logo, efeitos não lineares provocados pelas susceptibilidades de ordem par são proibidos em materiais centrossimétricos.

A seguir, serão discutidos alguns dos efeitos não lineares de terceira ordem para moléculas centrossimétricas. Para estudarmos os efeitos não lineares associados à terceira ordem de susceptibilidade elétrica, é preciso trabalhar no vetor de polarização determinado pela Eq. (2.4.15). Logo, reescreve-se o vetor de polarização para moléculas centrossimétricas, dado pela Eq. (2.4.15), em função de uma susceptibilidade eletrônica efetiva, $P(t) = \varepsilon_0 \chi_{ef} E(t)$, onde $\chi_{ef} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)} E^2(t)$. Sendo assim, podemos escrever o índice de refração complexo associado à essa susceptibilidade elétrica como

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \chi_{ef}} = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)} I} \approx 1 + \frac{1}{2} (\chi^{(1)} + \chi^{(3)} I) \quad (2.4.16)$$

Com isso, podemos determinar os coeficientes de absorção não linear e o índice de refração não linear, da mesma forma que foi feito na Seção 2.1. Os fenômenos de refração e absorção estão relacionados com a parte real e imaginária do índice de refração complexo. Sendo assim teremos que

$$n = 1 + \frac{1}{2} \text{Re}\{\chi^{(1)}\} + \frac{1}{2} \text{Re}\{\chi^{(3)}\} I = n_0 + n_2 I \quad (2.4.17)$$

onde agora temos o índice de refração linear n_0 e o índice de refração não linear n_2 , que é proporcional a intensidade do campo incidente. Analogamente, podemos escrever a expressão para o coeficiente de absorção, tomando a parte imaginária do índice de refração complexo, que resulta em

$$\kappa = \frac{1}{2} \text{Im}\{\chi^{(1)}\} + \frac{1}{2} \text{Im}\{\chi^{(3)}\} = \alpha_0 + \beta I \quad (2.4.18)$$

onde novamente temos a presença do coeficiente de absorção linear, porém agora temos ainda o coeficiente de absorção de 2 fótons β que é proporcional a intensidade do campo aplicado.

2.5 Fundamentos teóricos da absorção de 2 fótons

A absorção de dois fótons ocorre quando interagimos dois fótons simultaneamente com um sistema atômico, de tal forma que é possível promover um elétron de um estado eletrônico de mais baixa energia, $|g\rangle$, para um estado de mais alta energia, $|n\rangle$, mediante a absorção de dois fótons de mesma energia (processo degenerado) ou com energias distintas (processo não-degenerado). Em ambos os casos é necessário que a soma das energias dos dois fótons seja correspondente a diferença de energia entre os estados $|g\rangle$ e $|n\rangle$. Um diagrama representando os processos de absorção de dois fótons degenerado e não degenerado é ilustrado na Figura 6.

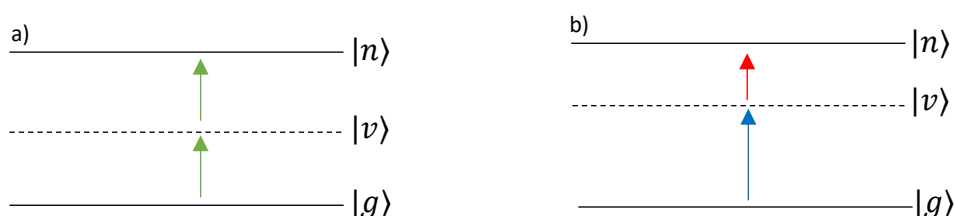


Figura 6 - Representação dos níveis de energia $|g\rangle$, $|v\rangle$ e $|n\rangle$ como sendo o estado de mais baixa energia, o estado intermediário virtual e o estado excitado para a) um processo degenerado de absorção de 2 fótons e um b) processo não degenerado de absorção de 2 fótons

Fonte: Elaborada pelo autor

Como se pode ver, para que ocorra a absorção de dois fótons a presença do estado intermediário virtual é fundamental. Este estado não corresponde a um nível de energia real, pois ele só existe quando a matéria interage com campos elétricos, sendo assim, processos de absorção não ocorrem em estados desta natureza. Estados virtuais permanecem “acessíveis” por um tempo da ordem de femtossegundos (10^{-15} s), e por isso é necessário que um grande fluxo de fótons interaja com o elétron para que a transição eletrônica via absorção de dois fótons simultâneos aconteça.

Para melhor compreendermos esse efeito, será feito um tratamento semi-clássico da interação da luz com a matéria, isto é, consideraremos o átomo quantizado e o campo eletromagnético clássico. O interesse desse desenvolvimento é chegar em uma expressão para a seção de choque de absorção de dois fótons σ^{2PA} , que se relaciona com o coeficiente de absorção não linear β através da seguinte expressão:

$$\sigma^{2PA} = \frac{\beta h \nu}{N} \quad (2.5.1)$$

onde N é o número de moléculas por cm^3 , h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação incidente. Usualmente, as unidades de σ^{2PA} são dadas em GM (Goeppert-Mayer), onde $1GM = \frac{10^{-50} cm^4}{fóton}$.

Para determinarmos a seção de choque de absorção de 2 fótons consideramos então o átomo quantizado e o campo eletromagnético de interação não quantizado. Para começar, escreve-se a função de onda que descreve o elétron da seguinte forma:

$$|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = \sum_{l=0}^{\infty} c_l(t) e^{-i\omega_l t} |\psi_l(\vec{r})\rangle \quad (2.5.2)$$

onde os coeficientes $c_l(t)$, quando quadrados, dão as probabilidades de encontrar a partícula no estado l . $|\psi(\vec{r})\rangle$ são os autoestados que satisfazem a Equação de Schrödinger independente do tempo e $\omega_l \equiv \frac{E_l}{\hbar}$. Desta forma, a função de onda descrita pela Eq. (2.5.2) deve satisfazer a Equação de Schrödinger, de forma que

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(\vec{r}, t)\rangle}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (2.5.3)$$

onde $\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)$, sendo que \hat{H}_0 trata-se do operador Hamiltoniano independente do tempo, isto é, $\hat{H}_0 |\psi_l(\vec{r})\rangle = \hbar \omega_l |\psi_l(\vec{r})\rangle$, $\hat{V}(t)$ do operador de interação dependente do tempo e λ é um fator de perturbação tal que $\lambda \ll 1$. Sendo assim, substitui-se a Eq. (2.5.2) e a forma explícita do operador do Hamiltoniano total na Eq. (2.5.3) se fica com

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{l=0}^{\infty} c_l(t) e^{-i\omega_l t} |\psi_l(\vec{r})\rangle \right) = \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \right) \left(\sum_{l=0}^{\infty} c_l(t) e^{-i\omega_l t} |\psi_l(\vec{r})\rangle \right) \quad (2.5.4)$$

cujo desenvolvimento leva a

$$\begin{aligned}
i\hbar \sum_l \dot{c}_l e^{-i\omega_l t} |\psi_l(\vec{r})\rangle + i\hbar \sum_l c_l(t) (-i\omega_l) e^{-i\omega_l t} |\psi_l(\vec{r})\rangle = \\
= \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \right) \left(\sum_l c_l(t) e^{-i\omega_l t} |\psi_l(\vec{r})\rangle \right) \quad (2.5.5)
\end{aligned}$$

O segundo termo do lado esquerdo da Eq. (2.5.5) irá se cancelar com o primeiro termo da Eq. (2.5.5) pois à ação do Hamiltoniano independente do tempo é nos autoestados da base tal que

$$\sum_l c_l(t) e^{-i\omega_l t} \hat{H}_0 |\psi_l(\vec{r})\rangle = \sum_l c_l(t) e^{-i\omega_l t} \hbar \omega_l |\psi_l(\vec{r})\rangle \quad (2.5.6)$$

Assim,

$$i\hbar \sum_l \dot{c}_l e^{-i\omega_l t} |\psi_l(\vec{r})\rangle = \lambda \sum_l c_l(t) e^{-i\omega_l t} \hat{V} |\psi_l(\vec{r})\rangle \quad (2.5.7)$$

Agora, multiplica-se a Eq. (2.5.7) pelo auto estado $\langle \psi_m(\vec{r}) |$ e utilizar a propriedade de ortonormalidade dos autoestados da base, ou seja

$$\langle \psi_m(\vec{r}) | \psi_l(\vec{r}) \rangle = \delta_{ml} \quad (2.5.8)$$

a Eq. (2.5.7) ficará:

$$\dot{c}_m = \frac{\lambda}{i\hbar} \sum_l c_l(t) e^{-i\omega_{lm} t} \hat{V}_{ml} \quad (2.5.9)$$

onde $\hat{V}_{ml} = \langle \psi_m(\vec{r}) | \hat{V} | \psi_l(\vec{r}) \rangle$ é o operador de acoplamento entre os estados m e l e também

$$\omega_{lm} = (E_l - E_m)/\hbar \quad (2.5.10)$$

Para resolver a Eq. (2.5.9) será novamente proposto um *ansatz* em séries de potências em λ . Este é o método analítico para resolver este tipo de equação, de forma que se escreve a solução da seguinte forma

$$c_m(t) = c_m^{(0)}(t) + \lambda c_m^{(1)}(t) + \lambda^2 c_m^{(2)}(t) + \dots \quad (2.5.11)$$

Cada um desses termos da solução proposta na Eq. (2.5.11) está vinculado à um processo de absorção, isto é, os coeficientes $c_m^{(1)}(t)$ e $c_m^{(2)}(t)$ estarão vinculados aos processos de absorção de 1 fóton e 2 fótons, respectivamente. Substituindo então a Eq. (2.5.11), até o termo de segunda ordem, na Eq. (2.5.9), obtém-se

$$\frac{d}{dt} \left(c_m^{(0)}(t) + \lambda c_m^{(1)}(t) + \lambda^2 c_m^{(2)}(t) \right) = \frac{\lambda}{i\hbar} \sum_l \left(c_l^{(0)}(t) + \lambda c_l^{(1)}(t) + \lambda^2 c_l^{(2)}(t) \right) e^{-i\omega_{lm}t} \hat{V}_{ml} \quad (2.5.12)$$

Por comparação polinomial em termos de λ , é possível escrever a expressão que relaciona os coeficientes $c_m(t)$ e $c_l(t)$

$$\dot{c}_m^{(n)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l c_l^{(n-1)} e^{-i\omega_{lm}t} \hat{V}_{ml} \quad (2.5.13)$$

O somatório da Eq. (2.5.13) se faz sobre todos os estados eletrônicos do material. Estaremos então considerando o estado fundamental $|g\rangle$, α estados acessíveis por absorção de 1 fóton, e β estados acessíveis por 2 fótons.

Considerando o operador de interação $\hat{V}(t)$ (52) como sendo dipolar, tem-se que

$$\hat{V}_{ml}(t) = -\hat{\mu}_{ml} \vec{E}(t) = -\frac{\hat{\mu}_{ml}}{2} \left(E(\vec{r}) e^{-i\omega t} + E^*(\vec{r}) e^{i\omega t} \right) \quad (2.5.14)$$

onde $\hat{\mu}$ é o operador momento de dipolo e ω é a frequência angular da radiação incidente. Sendo assim, podemos encontrar o coeficiente $c_\alpha^{(1)}$ associado à absorção de 1 fóton substituindo a Eq. (2.5.14) na Eq. (2.5.13), assumindo que inicialmente o elétron está no estado

fundamental, isto é, $c_l^{(0)} = 1$ com $l = g$ e $c_l^{(0)} = 0$ com $l \neq g$. Desta forma, considerando todos os estados eletrônicos α acessíveis por absorção de 1 fóton, a Eq. (2.5.13) se torna

$$\frac{d}{dt}c_\alpha^{(1)}(t) = - \sum_\alpha \frac{1}{2i\hbar} \hat{\mu}_{\alpha g} e^{i\omega_{\alpha g}t} (E(\vec{r})e^{-i\omega t} + E^*(\vec{r})e^{i\omega t}) \quad (2.5.15)$$

Agora, distribuindo as exponenciais e integrando a Eq. (2.5.15) no tempo ficamos com

$$c_\alpha^{(1)} = - \sum_\alpha \frac{1}{2i\hbar} \hat{\mu}_{\alpha g} \int_0^t (E(\vec{r})e^{i(\omega_{\alpha g}-\omega)t'} + E^*(\vec{r})e^{i(\omega_{\alpha g}+\omega)t'}) dt' \quad (2.5.16)$$

que resulta em

$$c_\alpha^{(1)} = \sum_\alpha \frac{1}{2\hbar} \hat{\mu}_{\alpha g} \left(\frac{E(\vec{r})}{\omega_{\alpha g} - \omega} [e^{i(\omega_{\alpha g}-\omega)t} - 1] + \frac{E^*(\vec{r})}{\omega_{\alpha g} + \omega} [e^{i(\omega_{\alpha g}+\omega)t} - 1] \right) \quad (2.5.17)$$

O termo que contém a diferença de frequência entre o estado eletrônico e a radiação incidente está relacionado com o processo de absorção, enquanto o termo que contém a soma entre essas frequências está relacionado à emissão estimulada. Como estamos interessados em estudar os processos de absorção, não iremos considerar daqui para frente o termo de emissão estimulada. Sendo assim, ficamos

$$c_\alpha^{(1)} = \sum_\alpha \frac{1}{2\hbar} \hat{\mu}_{\alpha g} \left(\frac{E(\vec{r})}{\omega_{\alpha g} - \omega} [e^{i(\omega_{\alpha g}-\omega)t} - 1] \right) \quad (2.5.18)$$

Como já discutido, o coeficiente da expansão possui uma interpretação física de probabilidade quando tomamos seu módulo quadrado. Sendo assim, vamos agora calcular a probabilidade $\mathcal{P}_\alpha^{(1)}(t)$ de absorção de 1 fóton tomando o módulo quadrado da Eq. (2.5.18), que resulta em

$$\mathcal{P}_\alpha^{(1)}(t) = \left| \sum_\alpha \frac{E}{2\hbar} \hat{\mu}_{\alpha g} \right|^2 \frac{4\text{sen}^2[(\omega_{\alpha g} - \omega)t/2]}{(\omega_{\alpha g} - \omega)^2} \quad (2.5.19)$$

Sendo assim, reescrevendo momentaneamente a Eq. (2.5.19) da seguinte forma:

$$\mathcal{P}_\alpha^{(1)}(t) = |S_{\alpha g}|^2 f(t) \quad (2.5.20)$$

onde $|S_{\alpha g}|^2 = \left| \sum_\alpha \frac{E}{2\hbar} \hat{\mu}_{\alpha g} \right|^2$ e $f(t) = \frac{4\text{sen}^2[(\omega_{\alpha g} - \omega)t/2]}{(\omega_{\alpha g} - \omega)^2}$. Agora, se fizermos uma mudança de variável na função $f(t)$ sendo ela, $x = (\omega_{\alpha g} - \omega)t/2$, a Eq. (2.5.20) fica

$$\mathcal{P}_f^{(1)} = |S_{\alpha g}|^2 t^2 \frac{\text{sen}^2(x)}{x^2} \quad (2.5.21)$$

A Figura 7 mostra a variação da amplitude da função $f(t)$ para diferentes valores do parâmetro t .

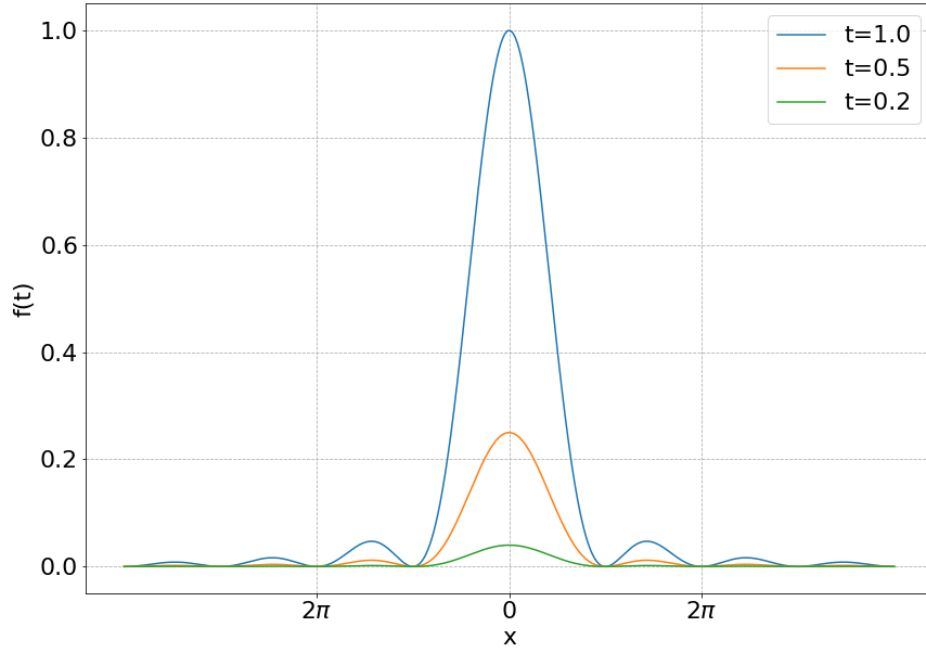


Figura 7 - Gráficos da função $f(t)$ para $t=1.0$, $t=0.5$ e $t=0.2$. A variação do parâmetro t é feita para ilustrar que o limite de $t \rightarrow \infty$ na função $f(t)$ pode ser aproximada para a Delta de Dirac devido ao fato deste parâmetro controlar a amplitude do pico central da função sinc

Fonte: Elaborada pelo autor

Agora, vamos analisar a probabilidade de absorção de 1 fóton após a transição, ou seja, tomando o limite de $t \rightarrow \infty$ na expressão $f(t)$ obtém-se (44):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = 2\pi t \delta(\omega_{\alpha g} - \omega) \quad (2.5.22)$$

de forma que se pode escrever a Eq. (2.5.19) como:

$$\mathcal{P}_{\alpha}^{(1)}(t) = \frac{|\sum_{\alpha} E(\vec{r}) \hat{\mu}_{\alpha g}|^2}{4\hbar^2} 2\pi t \delta(\omega_{\alpha g} - \omega) \quad (2.5.23)$$

A Eq. (2.5.23) expressa a probabilidade de o elétron absorver um fóton e realizar uma transição eletrônica do nível fundamental $|g\rangle$ para um estado mais energético acessível por 1 fóton. Porém, é necessário considerar uma situação física real, onde há uma distribuição de

frequências do estado eletrônico mais energético. Sendo assim, considerando a forma de linha $\rho_\alpha(\omega_{\alpha g})$ do estado $|\alpha\rangle$ dada por uma Lorentziana,

$$\rho_\alpha(\omega_{\alpha g}) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Gamma_{\alpha g}(n\omega)/2}{(\omega_{\alpha g} - n\omega)^2 + (\Gamma_{\alpha g}(n\omega)/2)^2} \right] \quad (2.5.24)$$

onde n representa o número de fótons envolvidos no processo de absorção. Assim, a Eq. (2.5.23) ficará

$$\mathcal{P}_\alpha^{(1)}(t) = \frac{|\sum_\alpha E(\vec{r})\hat{\mu}_{\alpha g}|^2}{4\hbar^2} 2\pi t \delta(\omega_{\alpha g} - \omega) \rho_f(\omega_{\alpha g}) d\omega_{\alpha g} \quad (2.5.25)$$

onde agora tem-se a probabilidade de a transição eletrônica ocorrer em um intervalo de $\omega_{\alpha g}$ e $\omega_{\alpha g} + d\omega_{\alpha g}$. Integrando sob todo o espectro de frequências

$$\mathcal{P}_\alpha^{(1)} = \frac{|\sum_\alpha E(\vec{r})\hat{\mu}_{\alpha g}|^2}{4\hbar^2} 2\pi t \int_0^\infty \delta(\omega_{\alpha g} - \omega) \rho_\alpha(\omega_{\alpha g}) d\omega_{\alpha g} = \frac{|\sum_\alpha E(\vec{r})\hat{\mu}_{\alpha g}|^2}{4\hbar^2} 2\pi t \rho_\alpha(\omega) \quad (2.5.26)$$

pode-se calcular a taxa de transição, dada pela derivada temporal da probabilidade expressa pela Eq. (2.5.26) com

$$W_{\alpha g}^{(1)} = \frac{2\pi |\sum_\alpha E(\vec{r})\mu_{\alpha g}|^2}{4\hbar^2} \rho_\alpha(\omega) \quad (2.5.27)$$

A Eq. (2.5.27) é um caso particular da Regra de Ouro de Fermi, onde temos a taxa de transição de um estado para uma distribuição de estados. Para calcularmos a seção de choque de absorção de 1 fóton dada por

$$\sigma_{\alpha g}^{(1)} = \frac{W_{\alpha g}^{(1)}}{\Phi^{(1)}} \quad (2.5.28)$$

basta calcularmos o fluxo de fótons, que é dado pela média temporal do vetor de Poyting por unidade de energia, ou seja

$$\Phi^N = \frac{\langle S \rangle_t}{\hbar\omega} = \frac{n\varepsilon_0 c |E(\vec{r})|^2}{2\hbar\omega} \quad (2.5.29)$$

onde N representa o número de fótons envolvidos no processo de absorção e n é o índice de refração do material. Sendo assim, a seção de choque de absorção de 1 fóton fica

$$\sigma_{\alpha g}^{(1)} = \frac{\pi\omega}{\hbar n c \varepsilon_0} \left| \sum_{\alpha} \mu_{\alpha g} \right|^2 \rho_{\alpha}(\omega) \quad (2.5.30)$$

Realizando-se uma descrição similar para determinarmos a seção de choque de absorção de 2 fótons $\sigma_{A2F}^{(2)}$, ao invés de termos apenas o estado fundamental $|g\rangle$ e α estados acessíveis por um fóton, teremos também β estados acessíveis por 2 fótons. Consideraremos ainda o potencial de interação como sendo dipolar, dado pela Eq. (2.5.14). Assim, calcula-se a probabilidade de transição via absorção de 2 fótons, obtendo o coeficiente $c_{\beta}^{(2)}(t)$, que é dado por

$$\dot{c}_{\beta}^{(2)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha}^{(1)} e^{i\omega_{\beta\alpha}t} V_{\beta\alpha} \quad (2.5.31)$$

e substituindo $c_{\alpha}^{(1)}$ pela Eq. (2.5.18) e $V_{\beta\alpha}$ pela Eq. (2.5.14) obtém-se

$$\begin{aligned} \dot{c}_{\beta}^{(2)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha, \beta} \frac{-\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar} \left(\frac{E(\vec{r})}{\omega_{\alpha g} - \omega} [e^{i(\omega_{\alpha g} - \omega)t} - 1] \right) & \left(E(\vec{r}) e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} \right. \\ \left. + E^*(\vec{r}) e^{i(\omega + \omega_{\beta\alpha})t} \right) & \quad (2.5.32) \end{aligned}$$

onde novamente tem-se um termo que contém a diferença das frequências de ressonância do nível eletrônico com relação a frequência da radiação incidente, e um termo que contém a soma entre elas. O termo que contém a diferença das frequências está associado a processos de

absorção e o termo que contém a soma está relacionado à emissão estimulada. Sendo assim, vamos considerar apenas o termo responsável pela absorção, o que nos leva a

$$\dot{c}_\beta^{(2)} = -\frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar} \left(\frac{E^2(\vec{r})}{\omega_{\alpha g} - \omega} \left[e^{i(\omega_{\beta g} - 2\omega)t} - e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} \right] \right) \quad (2.5.33)$$

Da Eq. (2.5.33) podemos perceber que temos um termo associado à absorção de dois fótons (dependência em 2ω) e um termo associado com a absorção de um fóton (dependência em ω). Como estamos interessados apenas no processo de absorção de dois fótons, vamos desconsiderar o termo com dependência em ω . Assim,

$$\dot{c}_\beta^{(2)} = -\frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar} \left(\frac{E^2(\vec{r})}{\omega_{\alpha g} - \omega} e^{i(\omega_{\beta g} - 2\omega)t} \right) \quad (2.5.34)$$

Agora, calcula-se o coeficiente $c_\beta^{(2)}$ pela integração da Eq. (2.5.34) no intervalo $[0, t]$, ou seja

$$c_\beta^{(2)} = \sum_{\alpha,\beta} \frac{\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar^2} \left(\frac{E^2(\vec{r})}{\omega_{\alpha g} - \omega} \int_0^t e^{i(\omega_{\beta g} - 2\omega)t'} dt' \right) \quad (2.5.35)$$

que resulta em

$$c_\beta^{(2)} = \sum_{\alpha,\beta} \frac{E^2(\vec{r})\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar^2} \left(\frac{1}{\omega_{\alpha g} - \omega} \frac{e^{i(\omega_{\beta g} - 2\omega)t} - 1}{(\omega_{\beta g} - 2\omega)} \right) \quad (2.5.36)$$

Quadrando a Eq. (2.5.36), calculamos a probabilidade de o elétron absorver dois fótons e realizar a transição eletrônica. Sendo assim,

$$\mathcal{P}_\beta^{(2)}(t) = \left| \sum_{\alpha,\beta} \frac{E^2(\vec{r})\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar^2(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{\beta g} - 2\omega)t} - 1}{(\omega_{\beta g} - 2\omega)} \right|^2 \quad (2.5.37)$$

A análise é similar ao que foi feito para absorção de um fóton, sendo assim, vamos escrever a Eq. (2.5.37) como

$$\mathcal{P}_\beta^{(2)}(t) = \left| \sum_{\alpha,\beta} \frac{E^2(\vec{r})\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar^2(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \frac{4\text{sen}^2[(\omega_{\beta g} - 2\omega)t/2]}{(\omega_{\beta g} - 2\omega)^2} \quad (2.5.38)$$

Novamente, toma-se o limite de $t \rightarrow \infty$ para avaliar a probabilidade após a transição ocorrer, que resulta em

$$\mathcal{P}_\beta^{(2)}(t) = \left| \sum_{\alpha,\beta} \frac{E^2(\vec{r})\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar^2(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 2\pi t \delta(\omega_{\beta g} - 2\omega) \quad (2.5.39)$$

Novamente, introduzimos a largura de linha do estado eletrônico para termos uma situação física real, modificando a Eq. (2.5.39) para

$$\mathcal{P}_\beta^{(2)}(t) = \left| \sum_{\alpha,\beta} \frac{E^2(\vec{r})\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar^2(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 2\pi t \delta(\omega_{\beta g} - 2\omega) \rho_\beta(\omega_{\beta g}) \quad (2.5.40)$$

Integrando sobre todo o espectro de frequências temos

$$\mathcal{P}_\beta^{(2)}(t) = \left| \sum_{\alpha,\beta} \frac{E^2(\vec{r})\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar^2(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 2\pi t \int_0^\infty \delta(\omega_{\beta g} - 2\omega) \rho_\beta(\omega_{\beta g}) d\omega_{\beta g} \quad (2.5.41)$$

que resultando em

$$\mathcal{P}_\beta^{(2)}(t) = \left| \sum_{\alpha,\beta} \frac{E^2(\vec{r})\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}}{4\hbar^2(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 2\pi t \rho_\beta(2\omega) \quad (2.5.42)$$

Assim, pode-se calcular a taxa de transição, derivando a Eq. (2.5.42) no tempo, que nos leva

$$W_{\beta g}^{(2)}(t) = \left| \sum_{\alpha, \beta} \frac{E^2(\vec{r}) \mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g}}{4\hbar^2(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 2\pi\rho_{\beta}(2\omega) \quad (2.5.43)$$

Calcula-se a seção de choque de absorção de dois fótons $\sigma_{\beta g}^{(2)}$ a partir da relação (44):

$$\sigma_{\beta g}^{(2)} = \frac{2W_{\beta g}^{(2)}}{\Phi^2} \quad (2.5.44)$$

onde Φ é o fluxo de fótons, dado pela Eq. (2.5.29). Desta forma, a expressão para $\sigma_{\beta g}^{(2)}$ ficará

$$\sigma_{\beta g}^{(2)} = \frac{\pi\omega^2}{(n\varepsilon_0 c\hbar)^2} L^4 \left| \sum_{\alpha, \beta} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g}}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \rho_{\beta}(2\omega) \quad (2.5.45)$$

onde L é o fator de correção de campo local dado por $L = \frac{3n^2}{2n^2+1}$. Este é um fator fenomenológico introduzido para contabilizarmos o efeito do solvente. Além disso, é necessário realizar uma pequena correção na Eq. (2.5.45), pois quando o fóton de excitação é ressonante com a frequência $\omega_{\alpha g}$ a seção de choque tende ao infinito. Para corrigirmos, vamos introduzir um fator fenomenológico de amortecimento $i\Gamma_{\alpha g}(\omega)$ do estado eletrônico, que está ligado a sua largura de linha. Desta forma, a Eq. (2.5.45) resulta em

$$\sigma_{\beta g}^{(2)} = \frac{\pi\omega^2}{(n\varepsilon_0 c\hbar)^2} L^4 \left| \sum_{\alpha, \beta} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g}}{(\omega_{\alpha g} - \omega) + i\Gamma_{\alpha g}(\omega)} \right|^2 \rho_{\beta}(2\omega) \quad (2.5.46)$$

2.6 Regras de Seleção

Primeiramente, vamos reescrever a Eq. (2.5.46) de uma forma compacta, pois estamos interessados em analisar a dependência da seção de choque de absorção de dois fótons com os momentos de dipolo de transição $\mu_{\beta\alpha}$ e $\mu_{\alpha g}$. Sendo assim, a Eq. (2.5.46) pode ser escrita como

$$\sigma_{\beta g}^{(2)} = \xi \left| \sum_{\alpha, \beta} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g}}{(\omega_{\alpha g} - \omega) + i\Gamma_{\alpha g}(\omega)} \right|^2 \quad (2.6.1)$$

onde $\xi = \frac{\pi\omega^2}{(n\varepsilon_0 c\hbar)^2} L^4 \rho_\beta(2\omega)$. Como podemos ver, a seção de choque de absorção de dois fótons possui dependência com os momentos de dipolo de transição $\mu_{\beta\alpha}$ e $\mu_{\alpha g}$. Sabemos que as regras de seleção para transição por dipolo elétrico são definidas pelas paridades da função de onda. Para ocorrer a transição por dipolo elétrico é necessário que a função de onda que descreve o elétron troque de paridade quando o elétron vai de um estado para outro. Esta propriedade fica clara observando que

$$\mu_{\beta\alpha} = \langle \psi_\beta | \hat{\mu} | \psi_\alpha \rangle = -e \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\beta \vec{r} \psi_\alpha d^3r \quad (2.6.2)$$

As funções de onda ψ_β e ψ_α que descrevem o elétron podem ter simetria *gerade* ou *ungerade* que satisfazem as seguintes relações:

$$\psi_g(r) = \psi_g(-r) \quad (2.6.3)$$

$$\psi_u(r) = -\psi_u(-r) \quad (2.6.4)$$

onde os sub índices *g* e *u* são referentes à *gerade* e *ungerade*, respectivamente. Logo, se ψ_β for *gerade* obrigatoriamente ψ_α terá de ser *ungerade*, pois caso contrário a integral da Eq. (2.6.2) é nula. Sendo assim, olhando a Eq. (2.6.1) podemos ver que se a função de onda de o estado *g* for

gerade então a do estado α terá de ser *ungerade* e, por consequência, o estado β terá de ser *gerade*. Analogamente, se o estado g for *ungerade* o estado β terá que ser *ungerade* também.

Diferentemente das regras de seleção para absorção de um fóton, onde a paridade da função de onda deve mudar para que a transição ocorra, na absorção de dois fótons é necessário que a paridade da função de onda seja a mesma nos estados g e β (estado fundamental e estado acessado por dois fótons) para que a transição seja permitida. Essa discussão é válida para o caso das moléculas centrossimétricas, onde essas paridades são bem definidas; já para moléculas não centrossimétricas essas paridades não são tão bem definidas e as regras de seleção ficam relaxadas.

2.7 Modelo de Soma de Estados

A expressão para a seção de choque de absorção de dois fótons, dada pela Eq. (2.5.46) leva em conta os momentos de dipolo de transição, as frequências de transição para todos os estados eletrônicos e suas respectivas larguras de linha. Porém, experimentalmente, níveis de alta energia são difíceis de serem totalmente caracterizados. Muitas vezes é conveniente termos uma interpretação quantitativa do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons, e isso é possível considerando poucos níveis de energia. Como nem todos os parâmetros podem ser determinados a partir do espectro de absorção linear, o ajuste teórico dos espectros de absorção de dois fótons pode fornecer características importantes com relação a estrutura eletrônica do material. Então, neste trabalho, foi utilizado o Modelo de Soma de Estados, que considera poucos níveis de energia (suficientes para caracterizá-los) do material para dois tipos de simetria molecular, que serão detalhados a seguir.

As moléculas centrossimétricas, ou seja, que possuem um centro de inversão, possuem duas características que influenciam no processo de absorção de dois fótons. Primeiramente, este tipo de molécula possui estados eletrônicos com paridade bem definidas e, com isso, as regras de seleção discutidas na Seção 2.4 se aplicam. Outra propriedade importante, é que os momentos de dipolo permanentes são nulos, devido à distribuição simétrica de cargas, isto é, $\mu_{ii} = 0$. O detalhamento teórico não será feito neste trabalho, pois as moléculas orgânicas estudadas apresentam característica não centrossimétrica. Assim, mais detalhes sobre o modelamento SOS para moléculas centrossimétricas, podem ser vistos na ref [Vivas].

Entretanto, uma representação simplificada deste sistema é mostrada na Figura 8, onde o diagrama considera um sistema de três níveis de energia, com o estado fundamental $|0\rangle$, um estado intermediário acessível por um fóton $|1\rangle$ e um estado excitado acessível por dois fótons $|2\rangle$.

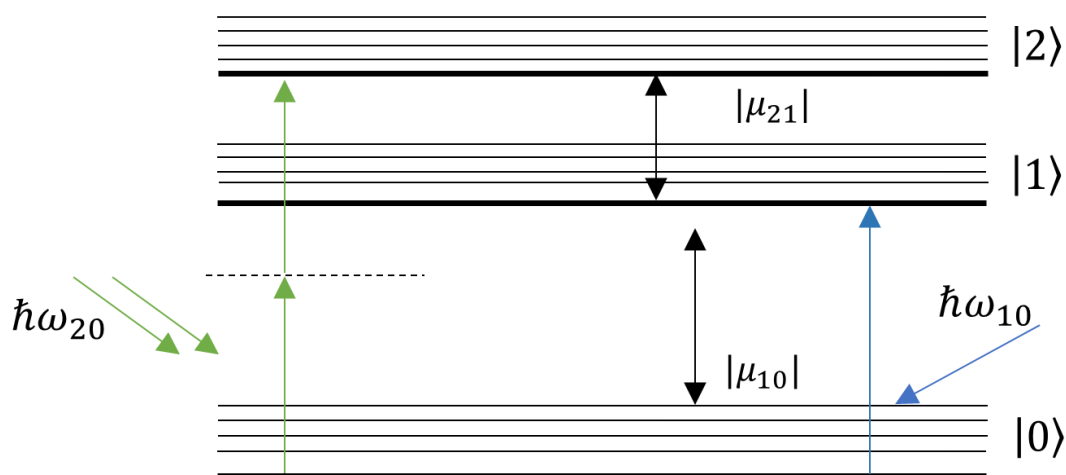


Figura 8 - Representação dos níveis de energia considerados no Modelo de Soma de Estados para uma molécula centrossimétrica quando submetida a um processo degenerado de absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam estado reais de energia e a linha tracejada representa um estado intermediário virtual.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para o caso de moléculas que não possuem simetria de carga, os momentos de dipolo permanentes dos estados eletrônicos são diferentes de zero. Outra característica importante é que as regras de seleção ficam relaxadas, pois os níveis de energia não possuem mais paridades bem definidas. Assim, estados acessíveis por um fóton podem ser acessados por dois fótons também. O diagrama de energia para as moléculas sem simetria de carga é mostrado na Figura 9.

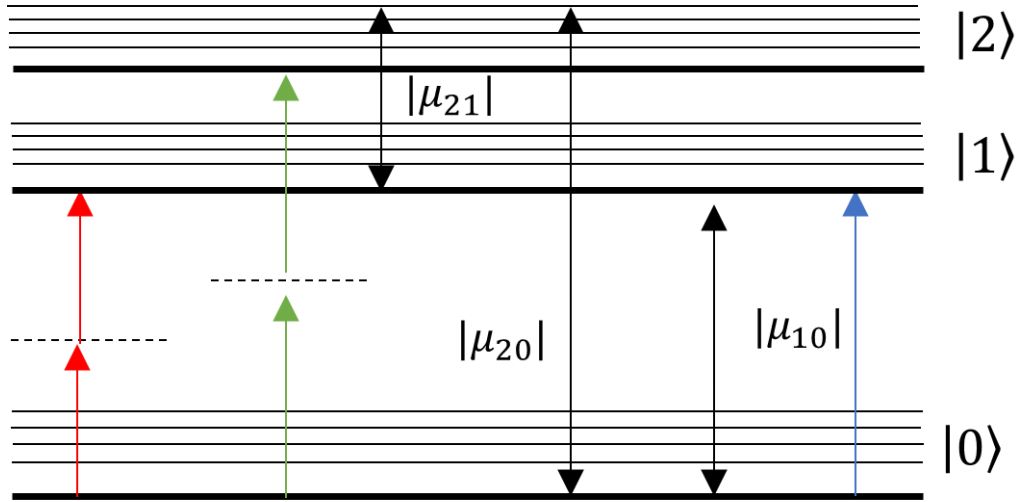


Figura 9 - Diagrama representativo do Modelo Soma de Estados para uma molécula não centrossimétrica. O estado $|1\rangle$ agora é acessível por absorção de dois fótons devido as regras de seleção serem relaxadas para moléculas sem centro de inversão.

Fonte: Elaborada pelo autor

Sendo assim, quando consideramos uma molécula não centrossimétrica, a Eq. (2.5.46) é escrita da seguinte forma, em CGS,

$$\sigma_{\beta g}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5 \omega^2}{(nhc)^2} L^4 \left| \sum_{\substack{\alpha=0,1,2 \\ \beta=0,1,2}} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g}}{(\omega_{\alpha g} - \omega) + i\Gamma_{\alpha g}(\omega)} \right|^2 \rho_2(2\omega) \quad (2.7.7)$$

Para um sistema de três níveis, teremos a seção de choque de absorção de dois fótons, considerando $\beta = |1\rangle$ com α podendo ser $|0\rangle$ e $|1\rangle$, assim como $\beta = |2\rangle$ e α podendo ser $|0\rangle, |1\rangle$ e $|2\rangle$. Além disso, vamos assumir que o momento de dipolo permanente é $\mu_{ii} \neq 0$ por se tratar de uma molécula sem simetria de inversão, tal que

$$\sigma_{01}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5 \omega^2}{(nhc)^2} L^4 \left| \frac{\mu_{02} \mu_{00}}{-\omega} + \frac{\mu_{12} \mu_{01}}{(\omega_{01} - \omega) + i\Gamma_{01}(\omega)} + \frac{\mu_{22} \mu_{02}}{(\omega_{02} - \omega) + i\Gamma_{02}(\omega)} \right|^2 \rho_2(2\omega) \quad (2.7.8)$$

$$\sigma_{01}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5 \omega^2}{(nhc)^2} L^4 \left| \frac{\mu_{01} \mu_{00}}{-\omega} + \frac{\mu_{11} \mu_{01}}{(\omega_{01} - \omega) + i\Gamma_{01}(\omega)} \right|^2 \rho_1(2\omega) \quad (2.7.9)$$

As Eqs. (2.7.8) e (2.7.9) podem ser simplificadas, pois como o fóton de excitação nunca está em ressonância com o nível de energia final $|2\rangle$, $(\omega_{02} - \omega) \gg i\Gamma_{02}(\omega)$ de forma que podemos desconsiderar o termo $i\Gamma_{02}$. Outra simplificação é que estamos sempre trabalho com processos degenerado de absorção de dois fótons, então $\omega_{02} - \omega = 2\omega - \omega = \omega$. Desta forma, as Eq. (2.7.8) e (2.7.9) ficam

$$\sigma_{02}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5 \omega^2}{(nhc)^2} L^4 \left| \frac{\mu_{00}\mu_{02}}{-\omega} + \frac{\mu_{12}\mu_{01}}{(\omega_{01} - \omega) + i\Gamma_{01}(\omega)} + \frac{\mu_{22}\mu_{02}}{\omega} \right|^2 \rho_2(2\omega) \quad (2.7.10)$$

$$\sigma_{01}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5 \omega^2}{(nhc)^2} L^4 \left| \frac{\mu_{22}\mu_{01}}{\omega} - \frac{\mu_{00}\mu_{01}}{\omega} \right|^2 \rho_1(2\omega) \quad (2.7.11)$$

onde podemos escrever a Eq. (2.7.10) e a Eq. (2.7.11) em função da diferença de momentos de dipolo permanente dos estados $|2\rangle$ e $|1\rangle$ com relação ao estado $|0\rangle$

$$\sigma_{02}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5 \omega^2}{(nhc)^2} L^4 \left| \frac{\Delta\mu_{02}\mu_{02}}{\omega} + \frac{\mu_{12}\mu_{01}}{(\omega_{01} - \omega) + i\Gamma_{01}(\omega)} \right|^2 \rho_2(2\omega) \quad (2.7.12)$$

$$\sigma_{01}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5 \omega^2}{(nhc)^2} L^4 \left| \frac{\Delta\mu_{01}\mu_{01}}{\omega} \right|^2 \rho_1(2\omega) \quad (2.7.13)$$

onde $\Delta\mu_{20} = \mu_{22} - \mu_{00}$ e $\Delta\mu_{01} = \mu_{11} - \mu_{00}$. Expandindo o módulo quadrado da Eq. (2.7.12) e da Eq. (2.7.13) e somando as duas equações temos

$$\begin{aligned} \sigma_{2PA}^{(2)} = \frac{2(2\pi)^5}{5(nhc)^2} L^4 \omega^2 \left\{ \left[\frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{01}|^2}{(\omega_{01} - \omega)^2 + \Gamma_{01}^2(\omega)} + \frac{|\Delta\mu_{02}|^2 |\mu_{02}|^2}{\omega^2} + \frac{2|\mu_{02}||\mu_{12}||\mu_{01}||\Delta\mu_{02}|}{\omega[(\omega_{01} - \omega)^2 + \Gamma_{01}^2(\omega)]} (\omega_{01} - \omega) \right] \rho_2(2\omega) \right. \\ \left. + \frac{|\Delta\mu_{01}|^2 |\mu_{01}|^2}{\omega^2} \rho_1(2\omega) \right\} \quad (2.7.14) \end{aligned}$$

A Eq. (2.7.14) trata-se da expressão da seção de choque de absorção de dois fótons. Nesta expressão o fator de $1/5$ é devido a consideração que os momentos de dipolo são paralelos entre si, tendo sido considerada a média de todas as direções dos momentos de dipolo. O primeiro termo da Eq. (2.7.14) corresponde a uma transição em um sistema de três níveis de

energia no qual o estado intermediário é real. Já o segundo e o quarto termos são referentes à uma transição em um sistema de dois níveis com a presença de um estado intermediário virtual, no qual há uma mudança no momento de dipolo permanente. Por fim, o terceiro termo trata-se da interferência do primeiro e do segundo termo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentado uma discussão a respeito dos materiais estudados, bem como das técnicas de espectroscopia linear e não linear utilizadas para a determinação das propriedades ópticas desses materiais. O desenvolvimento de novas tecnologias que se baseiam em efeitos ópticos não lineares passa diretamente pela caracterização das propriedades fotofísicas de novos materiais, assim como o estudo de como mudanças nas estruturas moleculares podem afetar as propriedades ópticas não lineares. Assim, inicialmente será feita uma discussão sobre as não linearidades em compostos orgânicos, seguido pela apresentação da família de imidazopiridinas estudadas nesse trabalho. Por fim, será feita a descrição das técnicas de espectroscopia linear e não linear empregadas para a caracterização dos materiais analisados.

3.1 Não linearidades ópticas em compostos orgânicos

Um bom ponto de partida para entendermos a origem das não linearidades em moléculas orgânicas é a hibridização do átomo de carbono. A hibridização pode ser entendida partindo da distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental, que é escrita da seguinte forma: $1s^2 2s^2 2p^2$. Se analisarmos essa distribuição eletrônica, concluímos que o Carbono poderá fazer duas ligações químicas, pois há dois elétrons desemparelhados no orbital $2p$. Porém, quando o Carbono está no estado excitado, sua distribuição eletrônica se torna: $1s^2 2s^1 2p^3$. Sendo assim, o Carbono passar a ter um elétron desemparelhado no orbital $2s$ e três elétrons desemparelhados no orbital $2p$, podendo então fazer 4 ligações.

O fenômeno de hibridização nada mais é do que a superposição da função de onda do orbital $2s$ com a função de onda dos orbitais $2p$ para o carbono no estado excitado. No caso da hibridização sp^3 , a função de onda do elétron no orbital $2s$ irá se superpor com a função de onda dos elétrons dos orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Já a hibridização sp^2 consiste na superposição da função de onda do orbital $2s$ com as funções de onda dos orbitais $2p_x$ e $2p_y$. E por fim, a hibridização sp é a superposição da função de onda do orbital $2s$ com a função de onda do orbital $2p_x$.

Como consequência da hibridização do carbono podemos compreender a geometria molecular e a formação das ligações- σ e ligações- π . Ligações do tipo σ ocorrem devido a superposição entre orbitais já hibridizados (sp , sp^2 e sp^3) ou devido a superposição de um orbital hibridizado e um orbital s puro. Já as ligações do tipo π só ocorrem devido a superposição de orbitais p puros. Sendo assim, átomos de Carbono com hibridização sp^3 podem fazer quatro ligações do tipo σ (quatro ligações simples). Carbonos sp^2 podem fazer três ligações tipo σ e uma tipo π (duas ligações simples e uma ligação dupla), e Carbonos sp podem fazer duas ligações σ e duas ligações π (duas ligações duplas ou uma ligação tripla e uma ligação simples).

Na Figura 10 é feita uma representação da molécula de Eteno ilustrando as ligações σ (lóbulos azuis) que ocorrem devido a superposição dos orbitais s dos átomos de Hidrogênio (esferas vermelhas) com os orbitais hibridizados do Carbono, assim como a ligação π (lóbulos cinzas) que ocorre entre os átomos de Carbono devido a superposição dos orbitais p puros. A ligação π em conjunto com a ligação σ entre os átomos de Carbono dá origem à ligação dupla entre eles.

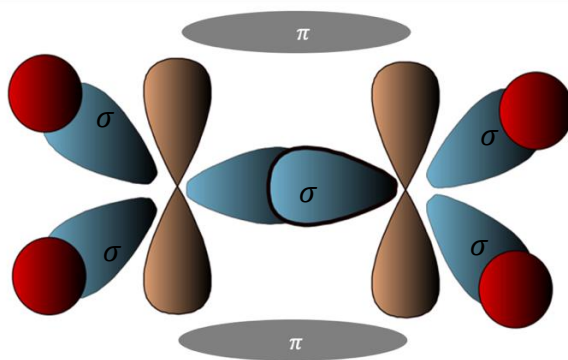


Figura 10 - Representação da molécula de Eteno (C_2H_4) com os orbitais sp^2 (lóbulos verdes) e p puro (lóbulos marrons). Cada orbital hibridizado sp^2 faz uma ligação sigma (duas com átomos de Hidrogênio e uma com outro átomo de Carbono) e os orbitais p puro fazem uma ligação pi entre os átomos de carbono.

Fonte: Elaborada pelo autor

No caso das ligações do tipo π , uma importante característica afeta diretamente a não linearidade óptica das moléculas orgânicas. Pelo fato dela ocorrer apenas entre os orbitais não hibridizados do tipo p , essas ligações estarão fora do plano molecular e, conseqüentemente, os elétrons- π estarão delocalizados. Essa delocalização dos elétrons- π faz com que a nuvem

eletrônica seja muito sensível a campos eletromagnéticos e, conseqüentemente, altos coeficientes ópticos não lineares podem ser atingidos devido à grande polarizabilidade que pode ser induzida pelo campo eletromagnético.

Outro fato que pode influenciar nas não linearidades ópticas em moléculas orgânicas é a alternância entre ligações duplas e triplas entre átomos de Carbono ao longo do comprimento de conjugação. Estas estruturas são chamadas de *conjugadas*, e um exemplo é mostrado na Figura 11.

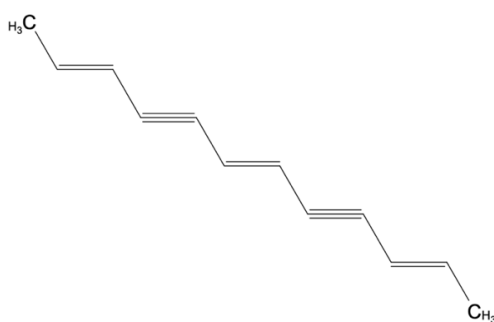


Figura 11 - Representação de uma estrutura conjugada com a alternância das ligações simples, duplas e triplas entre os átomos de Carbono.

Fonte: Elaborada pelo autor

Quando estruturas conjugadas estão na presença de campos eletromagnéticos, os átomos adjacentes realizam uma transferência de carga elétrica, fazendo com que a molécula tenha suas extremidades carregadas com cargas de sinal oposto. Conseqüentemente, será produzido um momento de dipolo na molécula que é proporcional ao comprimento de conjugação, sendo assim a magnitude dos efeitos não lineares em moléculas orgânicas podem ser associadas ao comprimento de conjugação da molécula.

Como vimos, a presença de pontes π -conjugadas favorecem o fluxo de elétrons ao longo do comprimento de conjugação. Assim, os mecanismos de transferência de carga intramolecular desempenham papel fundamental na magnitude dos efeitos de absorção não linear pois estão ligados à polarizabilidade da molécula. Conseqüentemente, os momentos de dipolo de transição, assim como os momentos de dipolo permanente moleculares, estão diretamente ligados a esses efeitos. Desta forma, uma estratégia adicional adotada para o aumento da absorção multifotônica é a adição de grupos doadores e/ou aceitadores de carga.

Quando o *core* possui grupos aceitadores de carga em uma das extremidades e este é excitado por radiação eletromagnética, é criado um momento de dipolo induzido na direção do grupo aceitador, levando à um aumento ainda maior na polarizabilidade molecular e assim aumentando a magnitude dos efeitos ópticos não lineares.

3.2 Moléculas estudadas

As moléculas estudadas nesse trabalho, apresentadas na Fig. 12, podem ser descritas da seguinte forma: duas estruturas são comuns a todos os compostos estudados, o grupo estiril e o benzil na posição 2 e 3 do *core*, respectivamente. O estiril age como uma ponte π -conjugada, levando à um aumento na polarizabilidade da molécula e, conseqüentemente, aumentando a magnitude dos efeitos ópticos não lineares. Já o benzil tem a função de atuar como grupo protetor. As moléculas se diferenciam na adição dos grupos doadores de carga nas posições 5, 6 e 7 do *core*. A molécula 8a apresenta o grupo cloro na posição 6, assim como a molécula 14a que apresenta o grupo fluoronitrobenzeno. A molécula 9a apresenta o grupo Cloro, assim como a molécula 8a, porém ao invés de estar ligado à posição 6 do *core*, ele está ligado à posição 5. Já a molécula 10a apresenta dois grupos doadores de carga, um grupo Bromo na posição 6 e um grupo Cloro na posição 7. As moléculas 11a e 13a fazem exceção as outras devido ao fato que no caso da 11a nenhum grupo foi adicionado a molécula a menos dos grupos previamente citados que estão presentes em todos os compostos (grupo estiril e grupo benzil), e a molécula 13a apresenta um único anel benzeno ligado à posição 6 com a função de aumentar a conjugação- π .

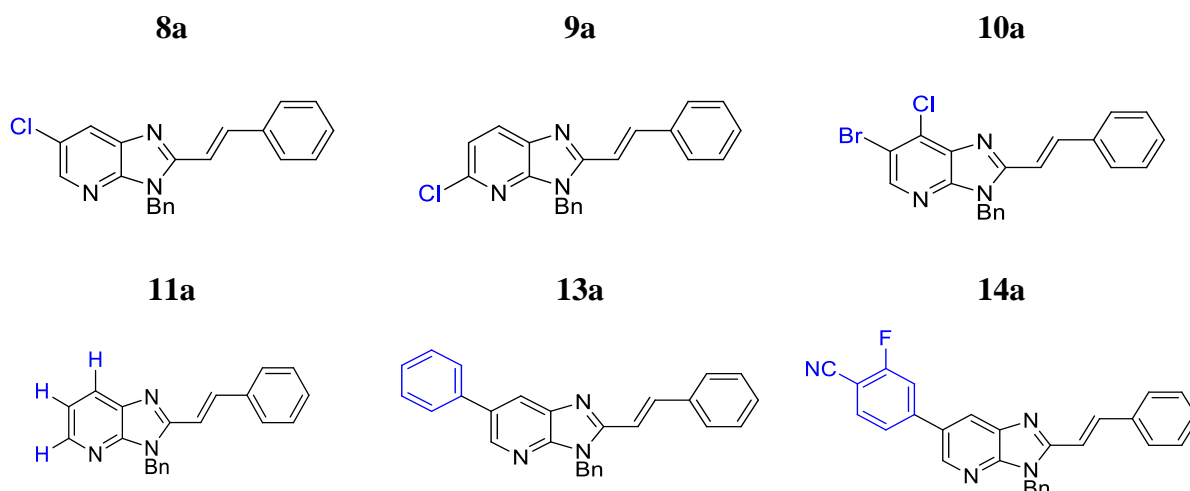


Figura 12 – Estruturas químicas das imidazo[4,5-b]piridinas estudadas neste trabalho

Fonte: Elaborada pelo autor

3.3 Espectroscopia linear

Tendo em vista determinar as bandas de absorção linear dos compostos estudados, medidas de absorção linear foram feitas utilizando um espectrômetro UV-Vis (SHIMADZU UV-1800). As medidas de absorção linear são fundamentais, visto que é possível obter o coeficiente de absorção (α), que é um parâmetro puramente molecular. O coeficiente de absorção pode ser escrito como $\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)\ln(10)}{L}$ (53), onde $\alpha(\lambda)$ é dado em cm^{-1} , N é a densidade de moléculas por unidade de volume dada em moléculas/ cm^3 , A é a absorbância e L é o caminho óptico. Desta forma, é possível extrair do espectro de $\alpha(\lambda)$ os momentos de dipolo de transição do estado fundamental para os estados excitados. O cálculo dos momentos de dipolo de transição é fundamental na determinação da seção de choque de absorção de dois fótons fenomenológica (Modelo SOS). Tal parâmetro pode ser calculado usando

$$\mu_{gf} = \sqrt{\frac{3}{8\pi^3} \frac{hc}{N} \frac{n}{L^2} \frac{1}{\nu_{gf}}} \int \alpha_{gf}(\nu) d\nu \quad (3.3.1)$$

sendo que h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, N é o número de moléculas por cm^3 , n é o índice de refração do solvente, ν_{gf} é a frequência de transição, e L é o fator de campo local de Onsager dado por $L = \frac{3n^2}{(2n^2+1)}$ (54).

Medidas de fluorescência foram feitas empregando um fluorímetro (HITACHI F-7000). Os espectros de fluorescência nos permitem determinar a região espectral de emissão das moléculas estudadas e assim explorar algumas propriedades fotofísicas, como eficiência quântica de fluorescência, *Stokes Shift* e o coeficiente de anisotropia.

A eficiência quântica de fluorescência nos diz quão eficiente são os decaimentos radiativos do estado excitado para o estado fundamental, ou seja, se a amostra emite radiação eletromagnética quando volta para o estado fundamental de energia. Esta medida é feita de forma referenciada e, por isso, é necessário saber a eficiência quântica de fluorescência de algum material que emita em uma região espectral próxima à do material estudado. Todos os parâmetros relacionados ao composto de referência serão denotados por um subscrito *ref*. Podemos então calcular a eficiência quântica de fluorescência da seguinte forma (55):

$$\phi_f = \phi^{ref} \times \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F_{ref}(\lambda) d\lambda} \times \frac{f_{ref}}{f} \times \frac{n^2}{n_{ref}^2} \quad (3.3.2)$$

onde $F(\lambda)$ é o espectro de emissão, f é a quantidade de luz que o material absorve no comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) dada por $f = 1 - 10^{-A(\lambda_{ex})}$ e n é o índice de refração do solvente utilizado. A determinação da eficiência quântica de fluorescência nos fornece um valor que varia entre 0% e 100%, nos mostrando se o decaimento para o estado fundamental por emissão radiativa é favorável para o composto.

Assim, medidas de anisotropia de fluorescência foram realizadas, cuja interpretação está vinculada ao grau de polarização da luz emitida por fluorescência. Se o coeficiente de anisotropia é igual à zero, por exemplo, significa que a fluorescência emitida pelo composto é totalmente despolarizada. O fator mais comum que leva a despolarização é a Difusão Rotacional (processo associado ao movimento de rotação das moléculas). Se esse processo apresentar uma taxa maior (e conseqüentemente ocorrer em um tempo mais curto) do que a

taxa de emissão, a luz emitida será completamente despolarizada. O coeficiente de anisotropia pode ser escrito como (56)

$$r(\lambda) = \frac{2}{5} \left(\frac{(3 \cos(\beta(\lambda)) - 1)}{2} \right) \quad (3.3.3)$$

onde β é o ângulo entre o momento de dipolo de absorção e o momento de dipolo de emissão. De forma simplificada, o método para determinarmos r consiste em coletar os espectros de excitação dentro da janela espectral da banda de absorção de menor energia (responsável pela fluorescência) para diferentes configurações de dois polarizadores dispostos no fluorímetro. O primeiro polarizador é disposto antes da amostra e o outro fica após a amostra, colocado à 90° em relação ao primeiro. Empregando este método, denominado de *L format*, a anisotropia pode ser escrita como (57)

$$r = (I_{VV} - I_{VHG}) / (I_{VV} + 2I_{VHG}) \quad (3.3.4)$$

onde I refere-se as intensidades medidas no detector do fluorímetro, os sub-índices V (vertical) e H (horizontal) estão relacionados aos eixos de transmissão dos polarizadores. O fator G está associado à um fator de correção de sensibilidade do canal de emissão com relação a luz verticalmente e horizontalmente polarizadas, sendo dado por $G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}}$. Um fator $G = 2$ indicaria que o canal de emissão possui uma sensibilidade duas vezes maior para luz verticalmente polarizada do que horizontalmente polarizada.

Para determinar a diferença de momento de dipolo permanente entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental ($\Delta\mu_{01}$), medidas de solvatocromismo foram realizadas. A medida consiste em medirmos o espectro de absorção e fluorescência de cada molécula para vários solventes orgânicos com polaridades diferentes. De acordo com a polaridade do solvente, o primeiro estado excitado do soluto tende a minimizar sua energia para obter um estado relaxado de equilíbrio com as moléculas de solvente. Desta forma, para cada solvente teremos uma diferença de energia entre a posição do pico de absorção em relação ao pico de fluorescência (*Stokes Shift*), que nos permite aplicar a Equação de Lipert-Mataga (43-44):

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta F(\varepsilon, n)} = \frac{2}{hca^3} \Delta\mu_{01}^2 \quad (3.3.5)$$

onde $\Delta\nu$ é o Stokes Shift para um dado solvente, $\Delta F(\varepsilon, n)$ é a função de polaridade de Onsager, dada por $\Delta F(\varepsilon, n) = \left[\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{2n^2+2} \right]$ (56), em que ε e n são a constante dielétrica e o índice de refração do solvente, respectivamente. Por fim, o parâmetro a representa o raio da cavidade de Onsager (60) da molécula, isto é, o raio da esfera que a molécula ocupa envolta pelo solvente. Como podemos ver, para a determinação do $\Delta\mu_{01}$ é necessário então determinarmos esse raio, que foi obtido por meio da equação de difusão de Smoluchowski-Einstein (61), dada por

$$Vol = \frac{\tau KT}{\eta \left(\frac{0.4}{r} - 1 \right)} \quad (3.3.6)$$

onde Vol trata-se do volume hidrodinâmico, τ o tempo de vida de fluorescência, K é a constante de Boltzman, T a temperatura ambiente, η a viscosidade do solvente e, por fim, r é o coeficiente anisotropia de fluorescência. O tempo τ foi determinado de duas formas distintas: pela Equação de Strickler-Berg e pelas medidas de absorção transiente, que são detalhadas mais à frente. O tempo de vida do primeiro estado excitado, determinado a partir das medidas de absorção transiente, é feita de forma direta (ajuste da curva de desativação do primeiro estado excitado). Por outro lado, a equação de Strickler-Berg permite extrair o tempo de vida de fluorescência de forma indireta a partir da multiplicação do inverso do tempo de vida radiativo (Eq. 2.3.15) pela eficiência quântica de fluorescência (Eq. 3.3.2), como mostra a Eq. (3.3.7).

$$\tau_{flu}^{SB} = \left[\frac{8\pi n^2}{c^2} \left(\frac{2303}{\mathcal{R}} \right) \langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} \times \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu \right]^{-1} \times \phi \quad (3.3.7)$$

Por fim, podemos também determinar a diferença de momento de dipolo permanente entre o segundo estado excitado e o estado fundamental por meio da seguinte expressão (62)

$$\Delta\mu_{02}\mu_{00} = -\frac{3}{4\pi}hc\left(\frac{\partial\nu_{A_2}}{\partial F}\right)Vol_H \quad (3.3.8)$$

onde $\partial\nu_{A_2}/\partial F$ não está mais associado ao Stokes Shift de cada solvente e sim à localização em energia de cada pico de absorção da banda de maior energia. Logo, para cada solvente teremos uma posição diferente do pico de absorção, assim como um valor diferente de função de polaridade de Onsager. Já o Vol_H trata-se do volume hidrodinâmico, que considerando um volume esférico será dado por

$$Vol_H = \frac{4}{3}\pi a^3 \quad (3.3.9)$$

3.4 Espectroscopia Não Linear - Técnica de Varredura Z

Nesta seção, serão discutidos os fundamentos teóricos e experimentais da Técnica de Varredura-Z proposta por Sheik-Bahae. (49-50) Esta técnica foi utilizada para a determinação do coeficiente de absorção não linear, que por sua vez, apresenta uma relação com a transmitância normalizada (TN), como será mostrado mais à frente. Nesta técnica, a amostra é transladada ao longo do eixo de propagação de um feixe com perfil Gaussiano de intensidade focalizado. O que se mede é a transmitância do feixe em um fotodetector colocado após a amostra. Essa transmitância é normalizada pelos efeitos lineares presentes quando a amostra está distante do foco (campo distante) para que apenas os efeitos não lineares sejam considerados no sinal da medida. Devido a dependência dos efeitos ópticos não lineares com a intensidade, quando a amostra está distante do foco os efeitos ópticos lineares são predominantes e, por isso, a transmitância nesta região é coletada pelo fotodetector e todas as medidas subsequentes de transmitância são divididas por este valor, garantindo então que qualquer variação na transmitância seja devido à efeitos ópticos não lineares.

A transmitância normalizada quando variada em função da posição da amostra (z) apresenta um sinal característico, onde é possível, através de um ajuste, obter o coeficiente de absorção não linear. No caso das medidas de absorção não linear, toda a luz transmitida após a amostra é coletada, e por isso o nome desta técnica, em inglês, é *open-aperture Z-Scan*. No caso do índice

de refração não linear, é necessária a introdução de uma íris antes do fotodetector que coleta a TN. Os detalhes desta última configuração não serão apresentados pois a refração não linear não foi medido neste trabalho, mas podem ser encontrados na Refs. (49-50)

Na Figura 13 é mostrado a variação da transmitância normalizada medida pelo fotodetector com relação a posição da amostra ao longo do perfil transversal do feixe Gaussiano. Inicialmente a amostra encontra-se distante do foco do laser, onde temos baixa intensidade e, conseqüentemente, a taxa de transição por absorção de dois fótons é muito pequena, fazendo com que apenas os efeitos não lineares sejam computados (Fig. 13a). O deslocamento da amostra em direção ao foco do feixe faz com que a intensidade da luz incidente aumente e, com isso, fenomenos de absorção não linear começam a acontecer, o que leva à queda na TN (Fig. 13b). Quando a amostra se encontra no foco, a intensidade do feixe é máxima assim como a absorção de dois fótons, resultando em um mínimo na TN (Fig. 13c). Quando a amostra está logo após o efeito é análogo ao observado antes do foco. Por fim, a amostra volta a ficar distante do foco, onde não a taxa de transição por absorção de dois fótons é muito baixa, e com isso a transmitância do feixe volta a ser um, pois apenas efeitos lineares estarão presentes.

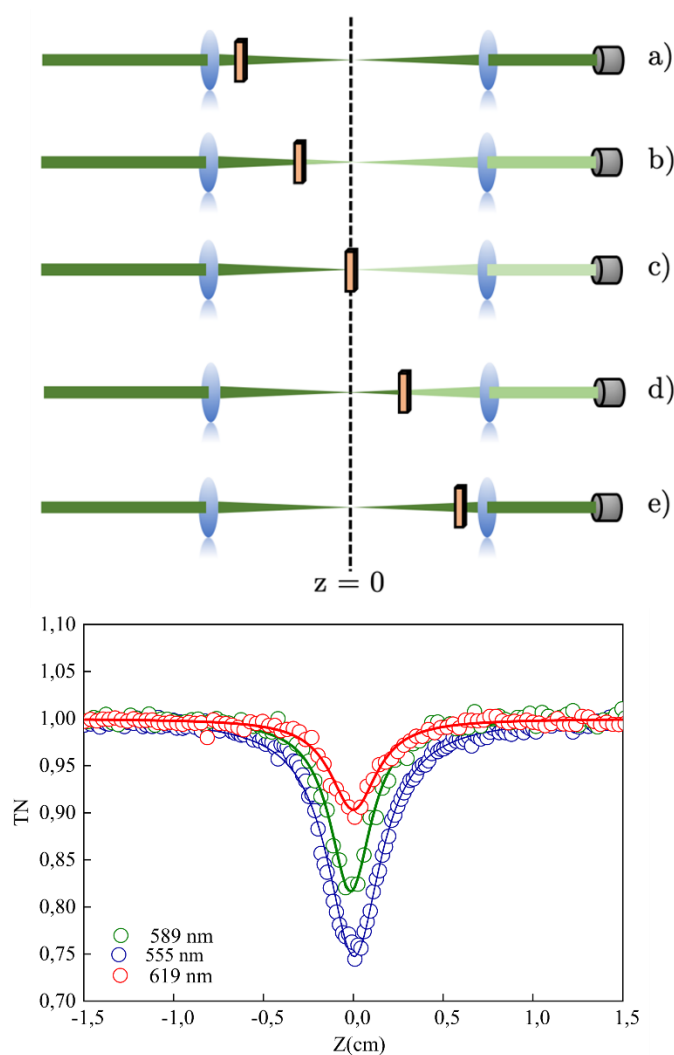


Figura 13 - Ilustração da variação da transmitância do feixe em função da posição da amostra. A coloração verde-escura para verde claro representa a absorção por dois fótons da molécula orgânica quando ela se aproxima do foco e quando ela se distancia do foco.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para realizarmos o ajuste da transmitância normalizada e assim obter o coeficiente de absorção não linear, é necessário entendermos os aspectos teóricos envolvidos na propagação do feixe gaussiano ao longo da amostra. Por estarmos interessados nos processos envolvendo dois fótons, não abordaremos processos ressonantes ou processos que envolvam mais fótons. Sendo assim, podemos escrever o coeficiente de absorção da seguinte forma

$$\alpha = \beta I \quad (3.4.1)$$

onde β é o coeficiente de absorção não linear e I é a intensidade do campo eletromagnético. Logo, a variação de intensidade do campo eletromagnético em função da profundidade de penetração na amostra é dada por

$$\frac{dI(r, z, t)}{dz} = -\beta I^2(r, z, t) \quad (3.4.2)$$

que podemos resolver fazendo

$$\int_{I_1}^{I_2} \frac{dI(r, z, t)}{I^2} = -\beta \int_0^L dz \quad (3.4.3)$$

onde I_1 é a intensidade do feixe antes de penetrar na amostra, I_2 é a intensidade do feixe na saída da amostra e L é o comprimento da amostra. O resultado da integração resulta em

$$I_2(r, z, t) = \frac{I_1(r, z, t)}{1 + \beta L I_1(r, z, t)} \quad (3.4.4)$$

Assumindo que o feixe tem um perfil Gaussiano de intensidade, podemos escrever a intensidade de entrada como

$$I_1(r, z) = I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} \quad (3.4.5)$$

E, assim, a Eq. (3.4.4) se modifica para:

$$I_2(r, z, t) = \frac{I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}}{1 + \beta L I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}} \quad (3.4.6)$$

onde I_0 é a intensidade no centro do feixe, r é a coordenada espacial do feixe Gaussiano, z é a posição da amostra e $w(z)$ é a cintura do feixe dada por

$$w(z)^2 = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \quad (3.4.7)$$

onde z_0 é o comprimento Rayleigh e w_0 é a largura do feixe no foco da lente, denotado como cintura do feixe. Com a intensidade $I_2(r, z, t)$ podemos determinar a potência $P(z, t)$ do feixe pela integração

$$P(z, t) = \int_0^\infty \frac{I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}}{1 + \beta L I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}} 2\pi r dr \quad (3.4.8)$$

Antes de resolvermos a integral, é interessante definir um parâmetro de não linearidade dado por

$$q_0 = \frac{\beta L I_0 w_0^2}{w(z)^2} \quad (3.4.9)$$

Sendo assim, a Eq. (3.4.8) fica

$$P(z, t) = 2\pi I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}}{1 + q_0 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}} r dr \quad (3.4.10)$$

que, resolvendo a integral, nos leva a

$$\begin{aligned}
P(z, t) &= 2\pi I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 \left(\frac{w(z)^2 \ln(q_0 + 1)}{4q_0} \right) e^{-\alpha_0 L} \\
&= \frac{\pi}{2} I_0 w_0^2 \left(\frac{\ln(q_0 + 1)}{q_0} \right) e^{-\alpha_0 L} \quad (3.4.11)
\end{aligned}$$

A transmitância normalizada é encontrada fazendo

$$T_N(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(z, t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} P_i(z, t) dt} \quad (3.4.12)$$

que pode ser escrita como (65)

$$T_N(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0) e^{-t^2}] dt \quad (3.4.13)$$

onde

$$q_0 = \beta I_0 L \left(1 + \left(\frac{z^2}{z_0^2} \right) \right)^{-1} \quad (3.4.14)$$

A Eq. (3.4.13) é utilizada para realizar o ajuste teórico dos dados experimentais obtidos a partir da Técnica de Varredura-Z. Para realizarmos esse ajuste, é necessário ter como parâmetros conhecidos o comprimento L da amostra, a intensidade I_0 no centro do feixe gaussiano e a distância z que a amostra é transladada ao longo do eixo de propagação do feixe. Com isso, obtemos o comprimento de Rayleigh z_0 e o coeficiente de absorção não linear β . Para um processo de absorção de dois fótons, a seção de choque passa a depender da intensidade do campo eletromagnético aplicado, diferentemente do que ocorre para processos que envolvem um fóton. Sendo assim, a seção de choque de absorção para processos de dois fótons é dada por (66)

$$\sigma = \frac{I}{h\nu} \sigma^{2PA} \quad (3.4.15)$$

onde σ^{2PA} é a seção de choque de absorção de dois fótons, que é um parâmetro puramente molecular, sendo que o fator $\frac{I}{h\nu}$ representa o fluxo de fótons com energia $h\nu$. Podemos então escrever a seção de choque

$$\sigma = \frac{\alpha}{N_0} = \frac{\beta I}{N_0} \quad (3.4.16)$$

onde N_0 é a concentração de moléculas (número de moléculas/cm³). Substituindo a Eq. (3.4.16) na Eq. (3.4.15), conseguimos relacionar o coeficiente de absorção não linear com a seção de choque de absorção de dois fótons através de

$$\sigma^{2PA} = \frac{\beta h\nu}{N_0} \quad (3.4.17)$$

Sendo assim, a partir da Técnica de Varredura-Z obtemos o coeficiente de absorção não linear, e a partir da Eq. (3.4.17) podemos obter a seção de choque de absorção de dois fótons.

O sistema experimental utilizado nas medidas de absorção não linear, representado na Figura 14, é composto por um laser pulsado de Ti:safira (Clark-MXR) que gera pulsos ultracurtos com banda espectral centrada em 775 nm, duração de 150 fs a uma taxa de repetição de 1kHz. O pulso proveniente do laser de Ti:safira passa por um amplificador óptico paramétrico (TOPAS-Quantronix), que por meio de efeitos ópticos não lineares permite gerar pulsos de comprimento de onda desde 460 nm até 2200 nm, com largura temporal de 120 fs.

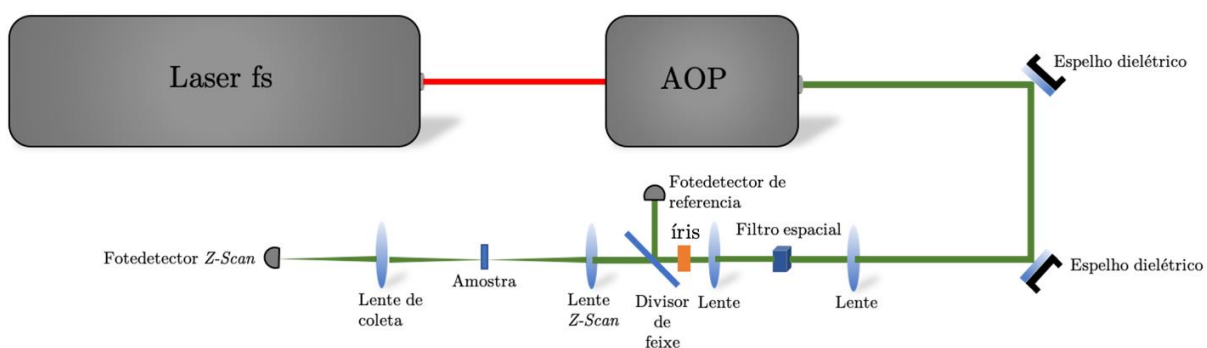


Figura 14 - Esquema representativo do sistema experimental utilizado para medidas de absorção não linear utilizando a técnica Z-Scan.

Fonte: Elaborada pelo autor

Após o amplificador óptico paramétrico (AOP), a radiação passa por um conjunto de espelhos dielétricos para que possamos eliminar as componentes espectrais indesejadas. Para que o feixe apresente perfil de intensidade mais próximo possível ao Gaussiano (TEM_{00}), é utilizado um filtro espacial. Após a filtragem espacial, o feixe é direcionado para o aparato experimental da Técnica Z-Scan. O aparato consiste em uma lente convergente com foco de 11cm e um sistema automatizado, controlado por um programa *homemade* de Labview, para transladar a amostra. O feixe, após a amostra, incide em um fotodetector que envia um o sinal para um amplificador síncrono (*lock-in*), que por sua vez envia esta informação para o programa de Labview que controla o experimento. Também é utilizado um *beam-splitter* antes do aparato do Z-Scan, que separa 10% da potência do feixe para um fotodetector de referência, a fim de eliminar efeitos de flutuação do laser e com isso aumentar a relação sinal/ruído do experimento.

3.5 Espectroscopia resolvida no tempo – Absorção de estado excitados

Tendo como objetivo a determinação da absorção de estados excitados e do tempo de vida de fluorescência de forma, medidas de absorção transiente via técnica de bombeio e prova foram realizadas. Esta técnica consiste em incidir um feixe forte (*pump*) e um feixe fraco de luz branca (*probe*) na amostra, cujos pulsos correspondentes são temporalmente separados, como ilustra a Figura 15.

O feixe de prova incide na amostra antes do feixe de bombeio e, conseqüentemente, é como se estivéssemos realizando uma medida convencional de absorção linear. A transmitância

do feixe de prova é coletada e todas as medidas posteriores serão normalizadas por esse valor, a fim de analisarmos se a absorção do estado excitado é maior ou menor do que a absorção do estado fundamental. A partir deste ponto, por meio de um mecanismo de atraso variável, o pulso de bombeio será adiantado com relação ao pulso de prova, de forma que população do estado fundamental será transferida para os estados mais excitados, a partir do qual o sistema decairá de forma instantânea (ordem de sub-femtosegundos) para o primeiro estado excitado. Em seguida, esta população decairá exponencialmente para o estado fundamental com um tempo característico, que é o tempo de vida do primeiro estado excitado. Logo, ao incidirmos o pulso de prova atrasado de um tempo menor do que o tempo de vida do primeiro estado excitado, é possível monitorar tanto a absorção do primeiro estado excitado quanto o tempo de retorno para o estado fundamental.

A Fig. 15 ilustra a situação descrita acima em quatro etapas. Na primeira etapa (a), a luz branca está adiantada com relação ao feixe de bombeio e, conseqüentemente, avalia-se apenas a absorção do estado fundamental. Já na segunda situação (b), o feixe de bombeio está adiantado por um tempo menor (Δt) do que o tempo de fluorescência do material e, conseqüentemente, a luz branca irá provar uma certa absorção para uma dada população no primeiro estado excitado. Quando adiantamos o feixe de prova um tempo ($\Delta t'$) ainda maior (c), uma nova absorção do estado excitado (menor do que a anterior) será provada pela luz branca pois parte da população já retornou para o estado fundamental. Por fim, quando adiantamos o feixe de prova para um tempo ($\Delta t''$) maior do que o tempo de vida de fluorescência (d), uma nova medida convencional de absorção linear é feita, pois todos os elétrons já retornaram para o estado fundamental. Por exemplo, quando realizamos medidas de absorção transiente para a Rodamina, variando o atraso entre os pulsos de 0 ps a 300 ps, é possível verificar a absorção do estado excitado. Porém, espera-se um comportamento constante com relação ao monitoramento temporal da população no estado excitado, pois a Rodamina apresenta um tempo de vida de fluorescência de 5 ns. Por outro lado, se colocarmos uma molécula orgânica com um tempo de fluorescência inferior a 300 ps se observa-se o decaimento da população do estado excitado para o estado fundamental. Através do ajuste deste decaimento é possível obter o tempo de vida de fluorescência. Assim, podemos avaliar a absorção dos estados excitado. Além disso, esta técnica possibilita medidas de tempo de vida de fluorescência inferiores a 800ps.

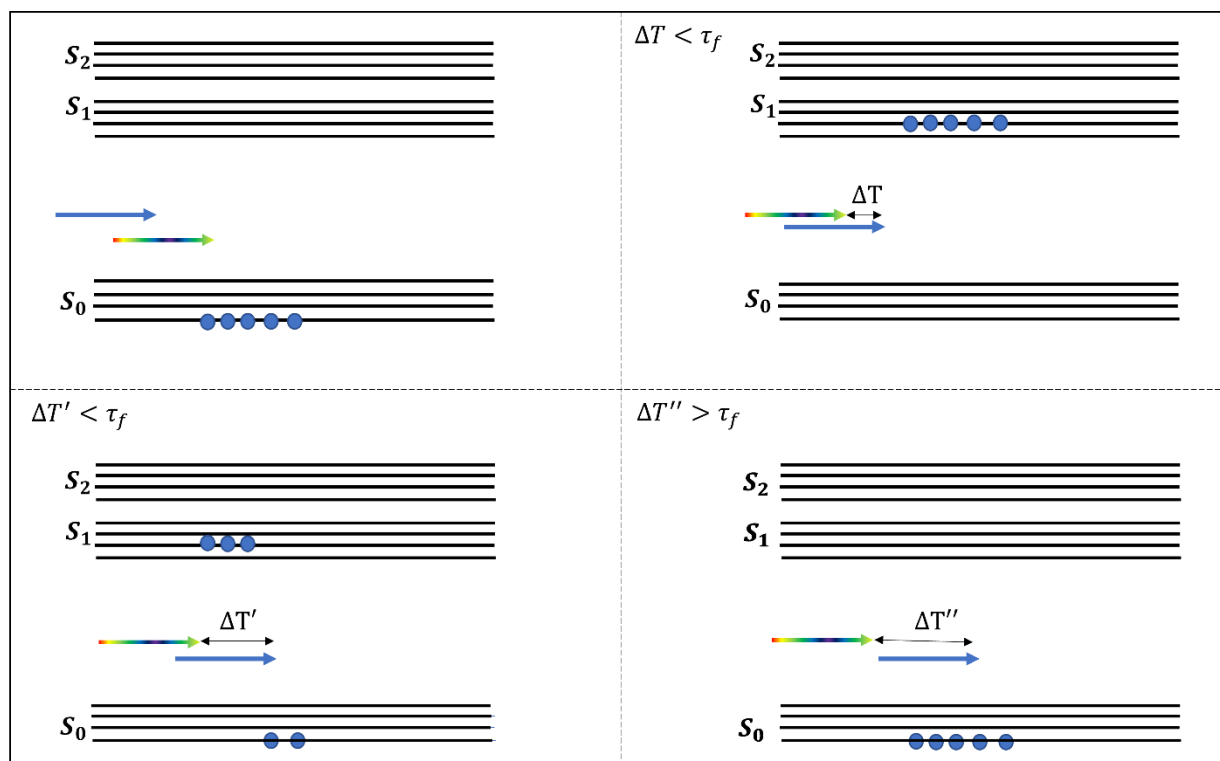


Figura 15 - Esquema representativo do processo de absorção de estado excitado por meio da técnica pump and probe.

Fonte: Elaborada pelo autor

O sistema experimental (vide Fig. 16) empregado para a realização da técnica consiste em um *beam splitter* (espelho 4%, Fig. 16) que divide o feixe proveniente do laser Clark (largura temporal de 150fs com banda espectral centrada em 775 nm) entre o *pump* (~ 96% da intensidade) e o *probe* (~ 4%). O *pump* passa por um sistema de atraso variável, automatizado por um programa de LabView, que permite aumentar ou diminuir o caminho óptico do *pump* com relação ao *probe* (caminho óptico fixo), e assim permitir que o *pump* chegue antes ou depois do *probe* na amostra. Após o *pump* passar pelo mecanismo de atraso, ele incide em um cristal não linear que gera o segundo harmônico (~ 390 nm). Antes do *pump* bombear a amostra, ele passa por um *chopper* com frequência de 10 Hz. Para o *probe*, após o feixe original (775 nm) passar pelo primeiro divisor de feixes (espelho 4%), este será focalizado em um cristal de safira para a geração de luz branca. A luz branca será monitorada por um espectrômetro, posicionado após a amostra. Desta forma, o espectro de luz branca é coletado com e sem o *pump* (*pump on* e *pump off*), respectivamente, a fim de normalizar a absorção do

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Absorptividade molar e propriedades emissivas

Os seis compostos derivados de imidazopiridinas, em forma de pó, foram dissolvidos em 2 ml de Diclorometano (DCM) para a preparação das soluções originais utilizadas para medidas de espectroscopia não linear. Na Tabela 4.1 é indicado a massa disponível de cada amostra, a massa molecular e a concentração final delas. Em seguida, 100 μ L das soluções originais foram extraídos e dissolvidos em 10ml de DCM para medidas de espectroscopia linear.

Tabela 1 - Valores de massa disponível de cada composto (M) e a massa molecular de cada um deles (M.M)

| | 8a | 9a | 10a | 11a | 13a | 14a |
|--------------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| M (mg) | 12,45 | 13,29 | 11,87 | 10,64 | 18,07 | 18,94 |
| M.M (g/mol) | 345,8248 | 345,8248 | 424,7209 | 311,3798 | 387,4757 | 430,4757 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Para medidas de absorção linear, as soluções menos concentradas foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 2 mm, e seus espectros foram medidos com um espectrômetro UV-VIS Shimadzu 1800, que permite realizar medidas de 190 nm até 1100 nm. Para as medidas de fluorescência, foi realizada uma nova diluição para evitarmos efeitos de reabsorção da fluorescência, e as soluções foram colocadas em uma cubeta de quartzo com 1cm de caminho óptico. As medidas foram feitas empregando um fluorímetro Hitachi-700. Os espectros de fluorescência foram coletados excitando as moléculas com o comprimento de onda correspondente ao seu pico de absorção (aproximadamente 350 nm). Os espectros de absorção e fluorescência podem ser vistos na Figura 17.

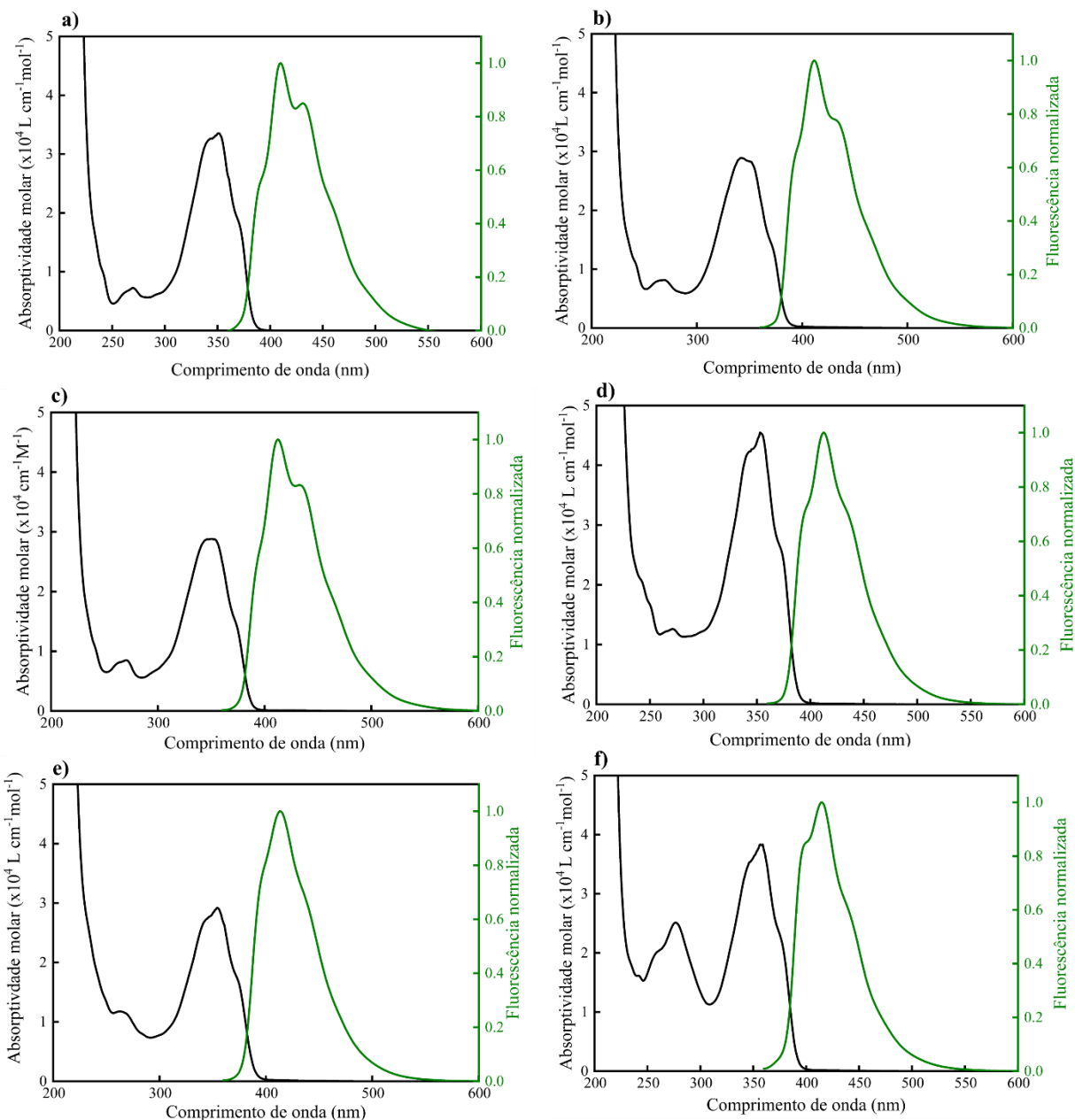


Figura 17 - Espectros de absorção (linha preta) e fluorescência (linha vermelha) com os valores de comprimento de onda para o máximo valor de absorção e fluorescência.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os espectros de absorção linear mostram dois picos de absorção, indicando que as estruturas estudadas apresentam duas transições eletrônicas na região do UV-VIS. As transições de menor energia, com intensidades da ordem de $3,0 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, e as de maior energia, com intensidades da ordem de $1,0 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, indicam que ambas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, pois por mais que transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ apresentem menores intensidades,

esses valores são usualmente da ordem de $1,0 \times 10^2 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Os valores exatos de absorptividade molar são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 2 - Valores de absorptividade molar e posição espectral das bandas de maior e menor energia, assim como os valores de pico de emissão de fluorescência.

| | 8a | 9a | 10a | 11a | 13a | 14a |
|--|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| $\lambda_{01}^{\text{abs}} \text{ (nm)}$ | 351 | 348 | 350 | 353 | 354 | 357 |
| $\epsilon_{01} (\times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ | 33,5±3,4 | 28,4±2,8 | 28,8±2,9 | 45,5±4,6 | 29,2±2,9 | 38,3±3,8 |
| $\lambda_{\text{flu}} \text{ (nm)}$ | 410 | 411 | 413 | 412 | 413 | 415 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Todas as moléculas foram dissolvidas em DCM, assim a variação da posição espectral da banda de menor energia deve-se a influência dos grupos aceitadores de elétrons que são adicionados ao *core* da imidazopiridina. Os picos de absorção estão posicionados entre 348 nm e 357 nm. É possível notar que a molécula 14a apresenta o pico de menor energia mais deslocado para o vermelho, o que se deve a adição de fortes grupos aceitadores de elétrons (grupo CN ligado ao fluoronitrobenzeno), que aumentam o comprimento de conjugação efetivo da molécula e, conseqüentemente, diminuem a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Como conseqüência, a banda de maior energia também é deslocada para regiões de menor energia com o aumento do comprimento de conjugação efetivo, variando de 264 nm até 277 nm.

Além da posição espectral é possível analisar o aumento considerável de absorptividade molar, observado na banda de menor energia da molécula 11a e na banda de maior energia da molécula 14a. A molécula 11a não apresenta nenhum grupo aceitador de elétrons ligado ao seu *core*, enquanto a molécula 14a apresenta o grupo com o caráter mais aceitador de elétrons. Isso indica que os grupos adicionados podem levar à diferentes geometrias de equilíbrio moleculares e, conseqüentemente, podem alterar a probabilidade de transição eletrônica para os estados eletrônicos excitados, mudando assim o valor de absorptividade molar de cada composto.

Os valores de *Stokes Shift* foram determinados e apresentarem valores entre 58 nm e 63 nm. Como já mencionado, um problema comum em medidas de espectroscopia linear é a reabsorção da própria fluorescência emitida pelo composto. Entretanto, quanto maior for o

valor de *Stokes Shift* menor será a probabilidade desses efeitos indesejáveis, pois a fluorescência terá início em uma região espectral onde a absorção linear já é muito baixa. Ainda assim, existem cuidados para realizar-se medidas de fluorescência como, por exemplo, trabalhar com concentrações bastante baixas. Além disso, moléculas visadas para emprego como *bioprobes* tem como requisito básico valores altos de *Stokes Shift*. Os valores de *Stokes shift* para cada molécula são apresentados na Tabela 4.3. Outro aspecto explorado foi a confirmação que a fluorescência observada obedece a Regra de Kasha (47,67). Para isso, foi coletado os espectros de fluorescência para diferentes comprimentos de onda de excitação. Como pode-se observar na Figura 18, o comprimento de onda de pico da fluorescência não é alterado com as diferentes excitações, evidenciando a natureza pura de fluorescência observada para os compostos estudados nesse trabalho.

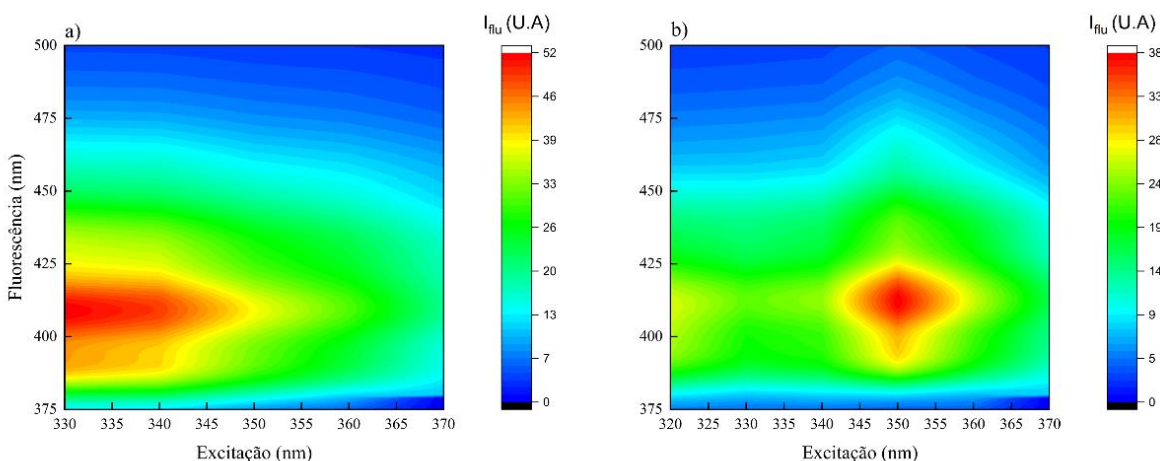


Figura 18 - Mapa do espectro de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação para o composto a) 8a e b) 9a ilustrando que o máximo de fluorescência independente do comprimento de onda de excitação.

Fonte: Elaborada pelo autor

Em seguida, a eficiência quântica de fluorescência foi determinada para os seis compostos de imidazopiridina. A eficiência quântica de fluorescência é o parâmetro que quantifica quantos elétrons (em porcentagem) voltam para o estado fundamental a partir do primeiro estado excitado emitindo radiação eletromagnética. Para essas medidas é essencial manter as condições experimentais, como a abertura de detecção de luz do fluorímetro (*slit*), a voltagem da fotomultiplicadora fixas. Além disso, neste caso, tanto para as medidas de absorção linear quanto para as medidas de fluorescência foram utilizadas uma cubeta de quartzo de 1 cm. Além

disso, as medidas de absorção linear foram feitas em baixa concentração para evitar problemas de reabsorção da fluorescência.

O método utilizado foi o Método de Brower (68), para o qual é necessário conhecer a eficiência quântica de fluorescência, e os espectros de absorção e fluorescência de um composto de referência. É importante destacar que a molécula orgânica de referência precisa apresentar um espectro de absorção semelhante ao das moléculas estudadas. Portanto, para este trabalho foram selecionadas moléculas purina, que são isosteras das imidazopiridinas. No caso, foram utilizadas duas referências (SS8 e SS15), as quais tiveram suas eficiências quânticas calculadas na referência. (69) A Figura 19 ilustra as medidas do espectro de absorção e fluorescência para todos os compostos estudados nesse trabalho, bem como para as moléculas de referência. O solvente utilizado nas moléculas estudadas neste trabalho foi DCM, enquanto para as moléculas de referência foi o dimetil-sulfóxido (DMSO).

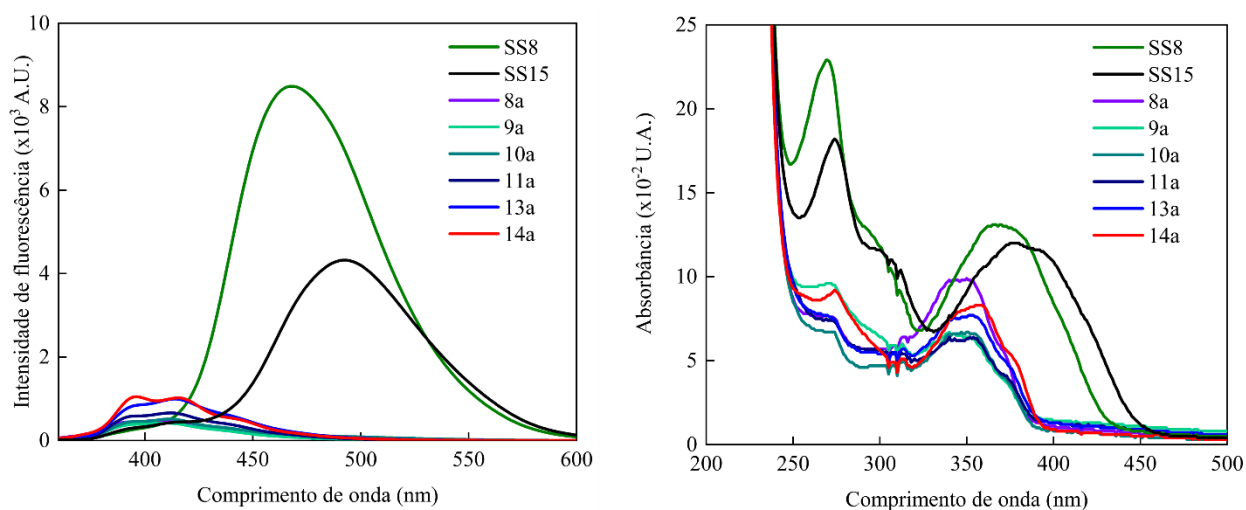


Figura 19 - Espectros de absorção e fluorescência das moléculas orgânicas estudadas neste trabalho e das moléculas de referência. Os espectros de fluorescência foram coletados excitando no comprimento de onda de máxima absorção (350 nm) para termos a maior coleta.

Fonte: Elaborada pelo autor

Assim, com os espectros de absorção e fluorescência é possível determinar os parâmetros necessários para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência. Os valores de ϕ podem ser visualizados da Tabela 4.3.

Tabela 3 - Dados utilizados para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência. Por simplicidade a integral do espectro de fluorescência foi indicado por $F(\lambda)$. O índice de refração utilizado para o DCM foi de 1,4241 e para o DMSO foi de 1,4793

| | 8a | 9a | 10a | 11a | 13a | 14a | SS8 | SS15 |
|------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| $\Phi(\%)$ | 4 \pm 1 | 5 \pm 2 | 7 \pm 2 | 8 \pm 2 | 11 \pm 3 | 10 \pm 3 | 68 | 72 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Como podemos observar na Tabela 3, os valores foram de ϕ variam entre 4% e 11% para as moléculas estudadas. Esses resultados representam um avanço em termos de engenharia molecular, já que estruturas bastante semelhantes reportadas na literatura (70), como a ilustrada na Fig. 20, apresentam valores de 2-3% de eficiência quântica. Tratando-se especificamente dos compostos estudados neste trabalho, nota-se que as moléculas 8a, 9a e 10a, que possuem grupos aceitadores de elétrons diretamente ligados ao *core* da imidazopiridina, apresentaram os menores valores de eficiência quântica de fluorescência. Este fato pode indicar que esses grupos, quando diretamente ligados ao *core*, podem levar a maiores torções moleculares que desfavorecem os decaimentos radiativos e favorecem as perdas de energia via rotações moleculares. Além disso, sabe-se que quando elementos químicos com alta eletronegatividade são adicionados ao *core* da imidazopiridina é observado uma diminuição da eficiência quântica de fluorescência devido ao favorecimento de processos de transferência de carga intramolecular. (71) Este fato é corroborado em virtude das outras três moléculas, onde nenhum grupo aceitador de elétron (11a e 13a) foram adicionados de forma não direta ao *core* (14a).

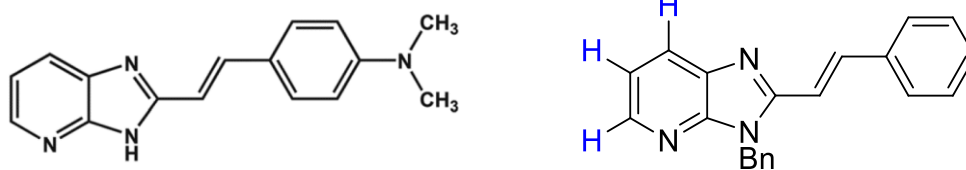


Figura 20 - a) Composto similar estudado em (28) com eficiência quântica de 2%. Este composto apresenta estrutura muito similar ao b) composto 11a deste trabalho com eficiência quântica de 8%.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2 Absorção de dois fótons

Partindo para o escopo principal deste trabalho, as medidas de absorção de dois fótons foram realizadas através da Técnica de Varredura-Z, utilizando concentrações da ordem de 10^{-2} mol/L. Todos os compostos foram colocados em uma cubeta de quartzo de 2 mm de

comprimento óptico para a realização das medidas de A2F. Sinais típicos de Z-Scan são apresentados para diferentes comprimentos de onda na Figura 21.

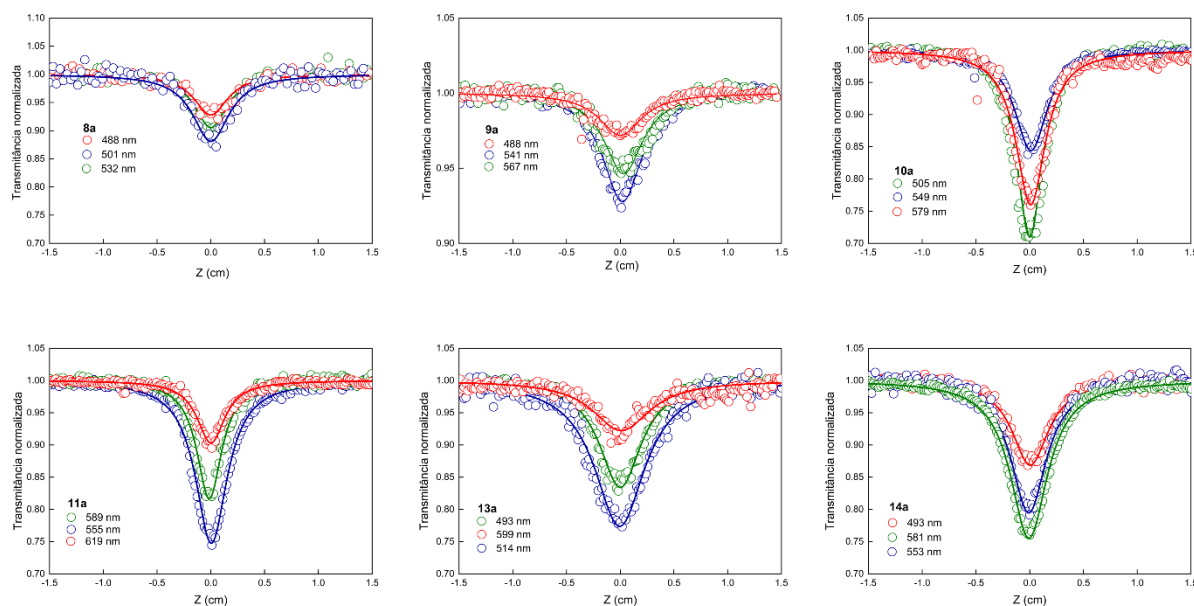


Figura 21 - Ajuste dos pontos experimentais da técnica Z-Scan para a determinação da seção de choque de absorção de dois fótons. É mostrado três ajustes para diferentes comprimentos de onda para os seis compostos estudados neste trabalho.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 22 mostra os resultados obtidos de seção de choque de absorção de dois fótons para os seis compostos estudados neste trabalho. O primeiro ponto a ser destacado é a evidência de um caráter mais simétrico de cargas devido a posição espectral do estado acessível por dois fótons. Como pode-se ver, o estado de menor energia acessível por A1F é pouco acessível por A2F ($\sigma^{2PA} \approx 5 \text{ GM}$), enquanto o estado pouco acessível por A1F apresenta uma banda de A2F com σ^{2PA} variando de 60 GM até 160 GM. Isso evidencia que as regras de seleção por dipolo elétrico são respeitadas, o que é válido quando a molécula apresenta um caráter simétrico.

O fato que corrobora o argumento que se trata do mesmo estado eletrônico que está sendo acessado por A1F e A2F é a posição espectral do pico dessas bandas. Para o caso dos processos de A1F vê-se um pico centrado em aproximadamente 270 nm, enquanto para os processos de A2F o pico está em 535 nm. Além disso, no caso da molécula 13a observou-se o efeito de engrandescimento ressonante. O fato deste efeito estar presente somente nesta molécula pode estar associado a uma absorção linear residual que se estende mais para regiões

de menor energia, e assim o efeito passa a ocorrer com comprimento de onda de excitação de maior energia também.

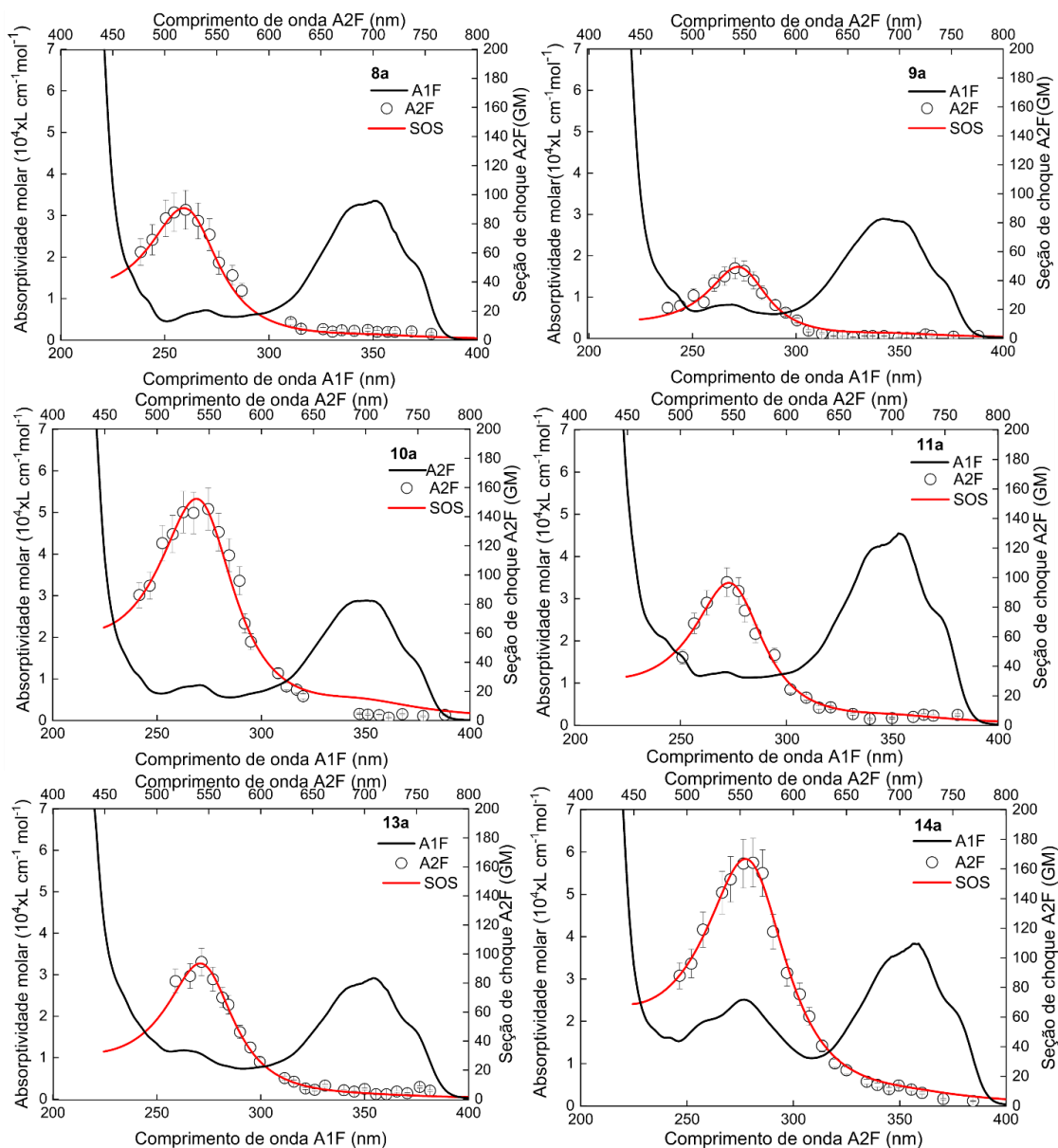


Figura 22 - Espectros da seção de choque de absorção de dois fótons para os seis compostos estudados neste trabalho. Os pontos em cinza-escuro representam os pontos experimentais determinados pela Técnica Z-Scan, a linha contínua vermelha é o ajuste pelo modelo SOS e a linha pontilhada é o espectro de absorptividade molar.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode-se notar pelos espectros apresentados na Figura 22, existe uma diferença considerável nos valores de σ^{A2F} para os compostos estudados. No caso das moléculas 10a e 14a atingiu-se os maiores valores de σ^{A2F} (aproximadamente 160 GM), o que era esperado devido a presença de dois grupos aceitadores de carga que levam a um aumento efetivo do

comprimento de conjugação molecular e, conseqüentemente, a um aumento da polarizabilidade da molécula. Já para as moléculas 11a e 13a, onde nenhum grupo aceitador de cargas é adicionado, observa-se uma seção de choque de aproximadamente 100 GM para ambas. No caso da molécula 8a e 9a observa-se uma diferença de aproximadamente 40 GM entre as moléculas apenas com a mudança da posição do grupo cloro.

A Figura 23 apresenta as seções de choque de A2F de pico para todos os compostos, assim como o *Brightness*, calculado a partir do produto da seção de choque de A2F de pico (em torno de 540 nm) pela eficiência quântica de fluorescência. Este parâmetro é importante para quantificar o potencial da molécula para ser empregada como bioprobe. No caso do composto 14a, foi observado um *Brightness* de 17 GM, que em comparação ao valor reportado na referência (29,72) (0,2 GM) mostra um aumento significativo, suficientes para a aplicação das moléculas de 2-Aminopurinas como *bioprobe*.

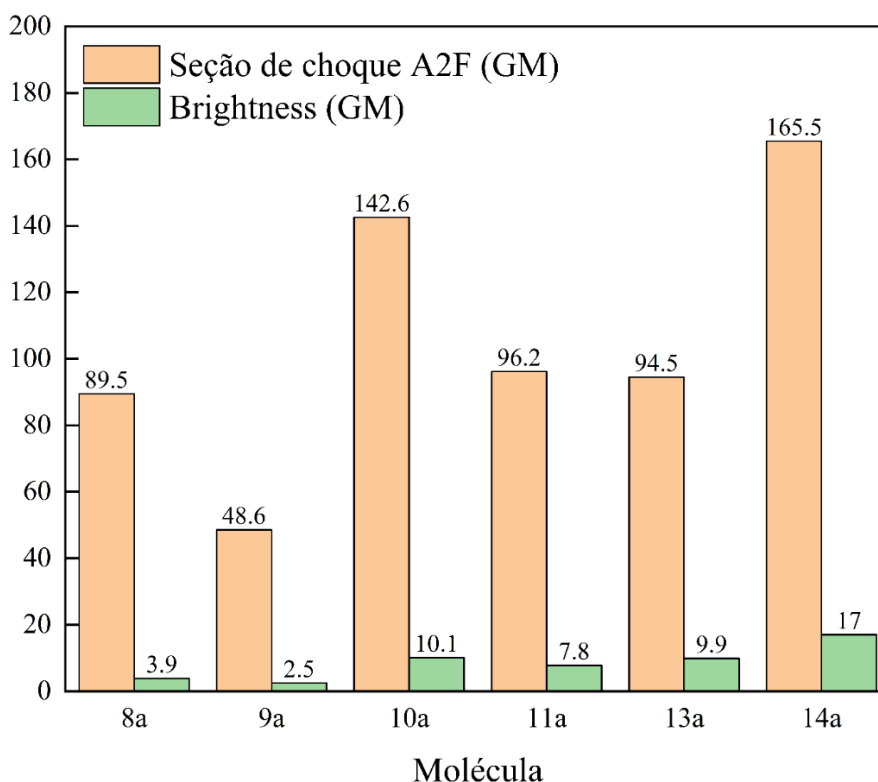


Figura 23 - Seção de choque de A2F de pico para os compostos estudados nesse trabalho.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 Modelo de Soma de Estados Essenciais

Para compreender melhor os resultados de A2F, o modelo de Soma de Estados Essenciais, descrito pela Eq. (2.7.14) foi aplicado. Esta equação é reescrita na Eq. (4.3.1) já com a expansão dos termos de largura de linha dos estados eletrônicos envolvidos (73–77)

$$\sigma(\nu)_{A2F} = \frac{2(2\pi)^4}{5(hcn)^2} L^4 \left(\frac{1}{\pi} \right) \left[\frac{(\Delta\mu_{01}^2\mu_{01}^2)G_{01}}{(\nu_{01}-2\nu)^2+G_{01}^2} + \frac{(\Delta\mu_{02}^2\mu_{02}^2)G_{01}}{(\nu_{02}-2\nu)^2+G_{01}^2} + \frac{\nu^2}{(\nu_{01}-\nu)^2+G_{01}^2} \frac{(\mu_{12}^2\mu_{01}^2)G_{02}}{(\nu_{02}-2\nu)^2+G_{02}^2} + \frac{(\Delta\mu_{02}\mu_{02}\mu_{01}\mu_{12})G_{02}}{(\nu_{02}-2\nu)^2+G_{02}^2} \right] \quad (4.3.1)$$

Na Eq. (4.3.1), o primeiro, segundo e terceiro termos entre colchetes representam, respectivamente, a contribuição dipolar do primeiro estado excitado, a contribuição dipolar do segundo estado excitado, o termo de acoplamento entre os estados excitados (termo de três estados) e o termo de interferência entre os estados que descrevem o composto. Um diagrama de energia envolvendo os níveis considerados neste trabalho é mostrado na Figura 24. Neste diagrama já está incluída a absorção de estados excitados, que será discutida com detalhes mais à frente.

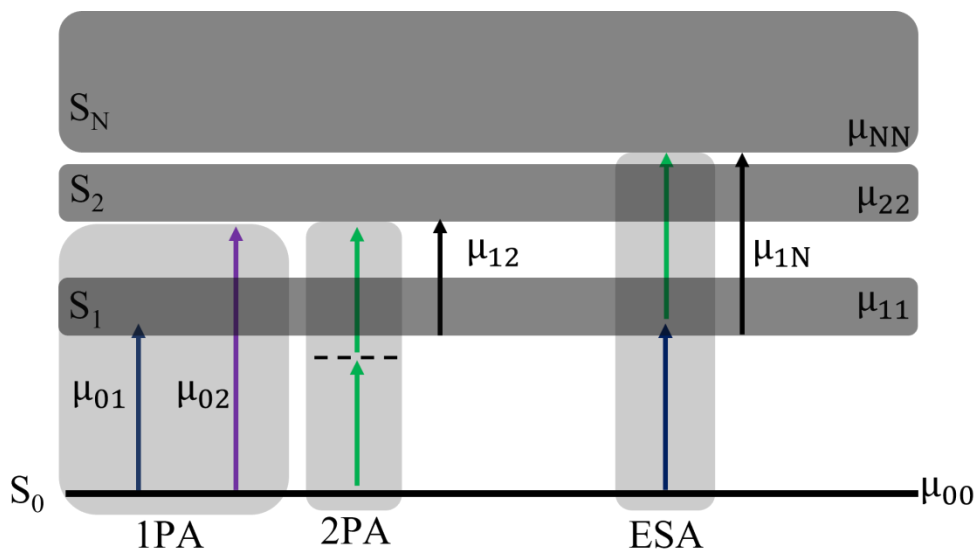


Figura 24 - Diagrama de energia representativo ilustrando os processos de absorção estudados neste trabalho: Absorção de um fóton (1PA), absorção de dois fótons (2PA) e absorção de estados excitados (ESA). Assim como os momentos de dipolo de transição associados.

Fonte: Elaborada pelo autor

Nas seções que se seguem apresentamos medidas complementares que permitirão determinar características e parâmetros necessários para o uso do modelo de Soma de Estados Essenciais descrito pela Eq. (4.3.1) como, por exemplo, $\Delta\mu_{01}$ e μ_{01} .

4.3.1 Coeficiente de anisotropia de fluorescência (r)

Medidas de anisotropia de fluorescência foram feitas para investigarmos a natureza da banda de absorção de menor de energia, assim como para calcularmos os valores de $\Delta\mu_{01}$. Como pode-se ver na Figura 17, estas bandas apresentam desdobramentos que, a princípio, podem ser de natureza eletrônica ou vibracional. Logo, é importante determinarmos sua natureza para que os momentos de dipolo de transição sejam calculados corretamente, já que eles apresentam uma forte dependência com a integral das bandas de absorção linear. Além disso, o coeficiente de anisotropia (r) pode ser usado para calcular o ângulo entre o momento de dipolo de absorção e de emissão das moléculas. A Figura 25 mostra os espectros do coeficiente de anisotropia determinado pela técnica *single channel* para todas as moléculas estudadas.

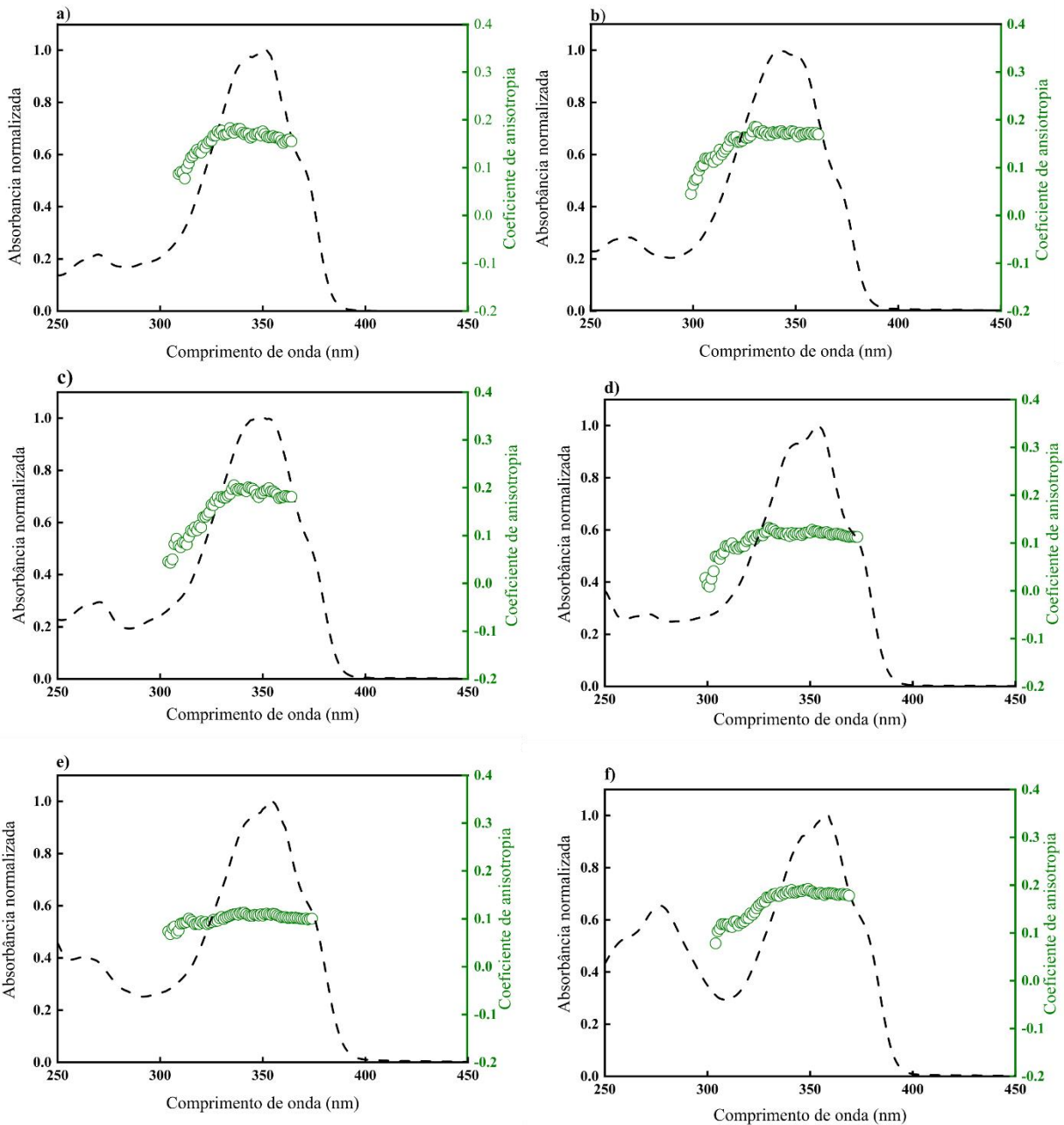


Figura 25 - Espectros do coeficiente de anisotropia (círculos verdes) e espectro de absorção (linha preta pontilhada). O inset do gráfico apresenta os espectros de excitação da fluorescência normalizada para diferentes configurações de polarizadores para a determinação do espectro do coeficiente de anisotropia.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como se pode ver, o espectro apresenta duas regiões características. A primeira região (300 nm – 320 nm) apresenta um crescimento que se torna um *plateau* ao longo de toda a banda de menor energia. Como se pode ver pela Eq. (3.3.6), a anisotropia apresenta um único parâmetro variável que é justamente o ângulo entre o momento de dipolo de absorção e emissão. Desta

forma, se para uma dada janela de comprimento de onda a anisotropia se mantém constante é porque o ângulo entre o momento de dipolo de absorção e emissão está se mantendo constante naquele intervalo espectral, indicando que estamos acessando sempre o mesmo estado eletrônico (67,78,79). Logo, pode-se concluir que os desdobramentos na banda de menor energia são devido a progressões vibracionais. As pequenas oscilações do coeficiente de anisotropia (ver Tabela 4) dentro da banda de absorção de menor energia são desconsideradas já que, como podemos ver na Figura 25, quando existe uma mudança no estado eletrônico que está sendo acessado ocorre uma variação mais acentuada.

Tabela 4 - Valores de coeficiente de anisotropia (r) para os compostos estudados

| | 8a | 9a | 10a | 11a | 13a | 14a |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| r | $0,18 \pm 0,02$ | $0,18 \pm 0,02$ | $0,20 \pm 0,02$ | $0,12 \pm 0,01$ | $0,11 \pm 0,01$ | $0,19 \pm 0,02$ |

Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados de coeficiente de anisotropia mostram baixa dispersão entre os dois grupos das moléculas estudadas. Os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com a literatura, onde foi reportado um valor de 0,13 para o coeficiente de anisotropia para moléculas com estrutura semelhante (67). Como pode-se ver pela Tabela 4.4, as moléculas 8a, 9a, 10a, 13a e 14a, que apresentam algum grupo aceitador de elétrons, apresentaram valores maiores de coeficiente de anisotropia do que as moléculas 11a e 13a que não possuem.

4.3.2 Momento de dipolo de transição (μ_{01})

Outro parâmetro determinado foi o momento de dipolo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado (μ_{01}), a partir do método de decomposição Gaussiana. Para isso, os espectros de absorção linear mostrados na Fig. 17 (absorptividade molar por comprimento de onda) foram convertidos para unidades de coeficiente de absorção (α em cm^{-1}) por frequência (ν em s^{-1}). Assim, é possível determinar os valores de μ_{01} a partir da Eq. (3.3.1), cujos valores são apresentados na Tabela 4.6. O valor da constante de Planck reduzida ($\hbar = 6.6 \times 10^{-27}$ ergs s), velocidade da luz ($c = 3 \times 10^{10}$ cm s^{-1}), índice de refração ($n = 1.4241$), constante de Avogadro ($N = 6.02 \times 10^{23}$ mol) e fator de correção de

campo local de Onsager (L^2). A Figura 26 ilustra os espectros de $\alpha \times \nu$ com as decomposições gaussianas utilizadas para o cálculo dos μ_{01} .

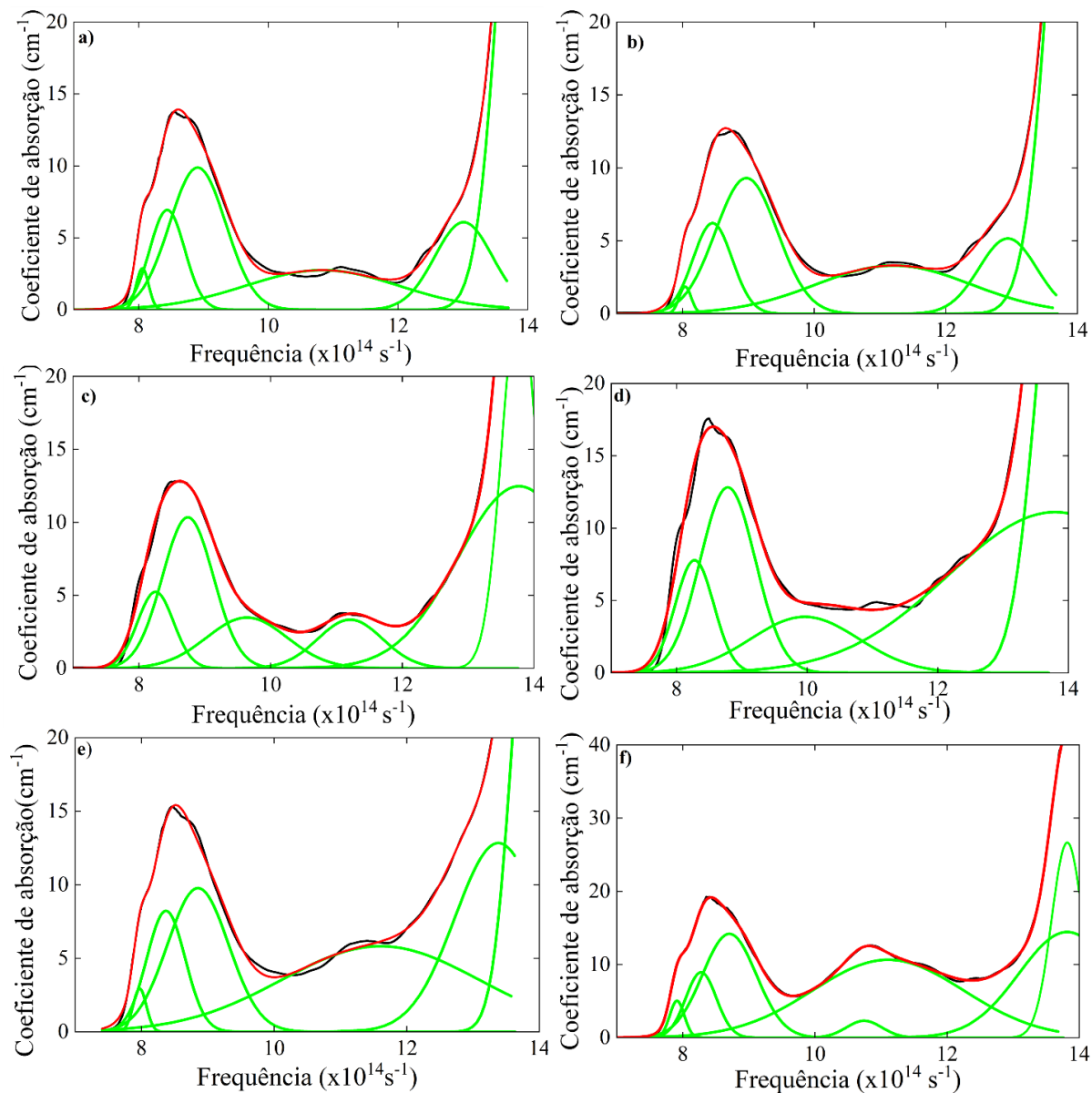


Figura 26 - Decomposição gaussiana do espectro de absorção para determinação do μ_{01} . As diferentes cores das gaussianas ilustram a qual transição elas estão relacionadas.

Fonte: Elaborada pelo autor

As decomposições Gaussianas podem ser vistas na Figura 26 onde as Gaussianas foram indicadas por cores distintas para as transições eletrônicas a que estão associadas. As Gaussianas em verde correspondem as transições $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, as em azul correspondem as

transições $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ e as em vermelho correspondem a região onde a absorção do solvente e da própria cubeta passam a influenciar, impossibilitando associar a transições correspondentes as moléculas de soluto. Contudo, é importante adicionarmos gaussianas para esta parte do espectro devido a influência dessas absorções no restante do espectro. A Tabela 6 mostra uma baixa dispersão entre os valores de μ_{01} , e com boa proximidade com relação a valores já relatados na literatura para moléculas similares. (80)

Tabela 5 - Valores de momento de dipolo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado (μ_{01}) determinados a partir do método de decomposição Gaussiana.

| | 8a | 9a | 10a | 11a | 13a | 14a |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| μ_{01} (D) | $6,4 \pm 0,6$ | $6,2 \pm 0,6$ | $8,2 \pm 0,8$ | $8,7 \pm 0,9$ | $5,9 \pm 0,6$ | $6,6 \pm 0,7$ |

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3.3 Tempo de vida de estado excitados (τ^{S1} e τ^{SB})

Para determinarmos o tempo de vida do estado S_1 , técnicas convencionais de fluorescência resolvida no tempo (54) foram inicialmente empregadas. Contudo, não foi possível coletar o decaimento do sinal de fluorescência por este ser mais rápido do que a resolução temporal do aparato utilizado nas medidas. Assim, medidas de absorção transiente (AT) foram realizadas, como descrito na seção X.Y.Z, para monitorar a absorção do primeiro estado excitado em função do tempo, e assim determinar o tempo de desativação (τ) deste estado. A Figura 27 mostra as curvas de decaimento da população de S_1 para S_0 , assim como os ajustes para a determinação de τ .

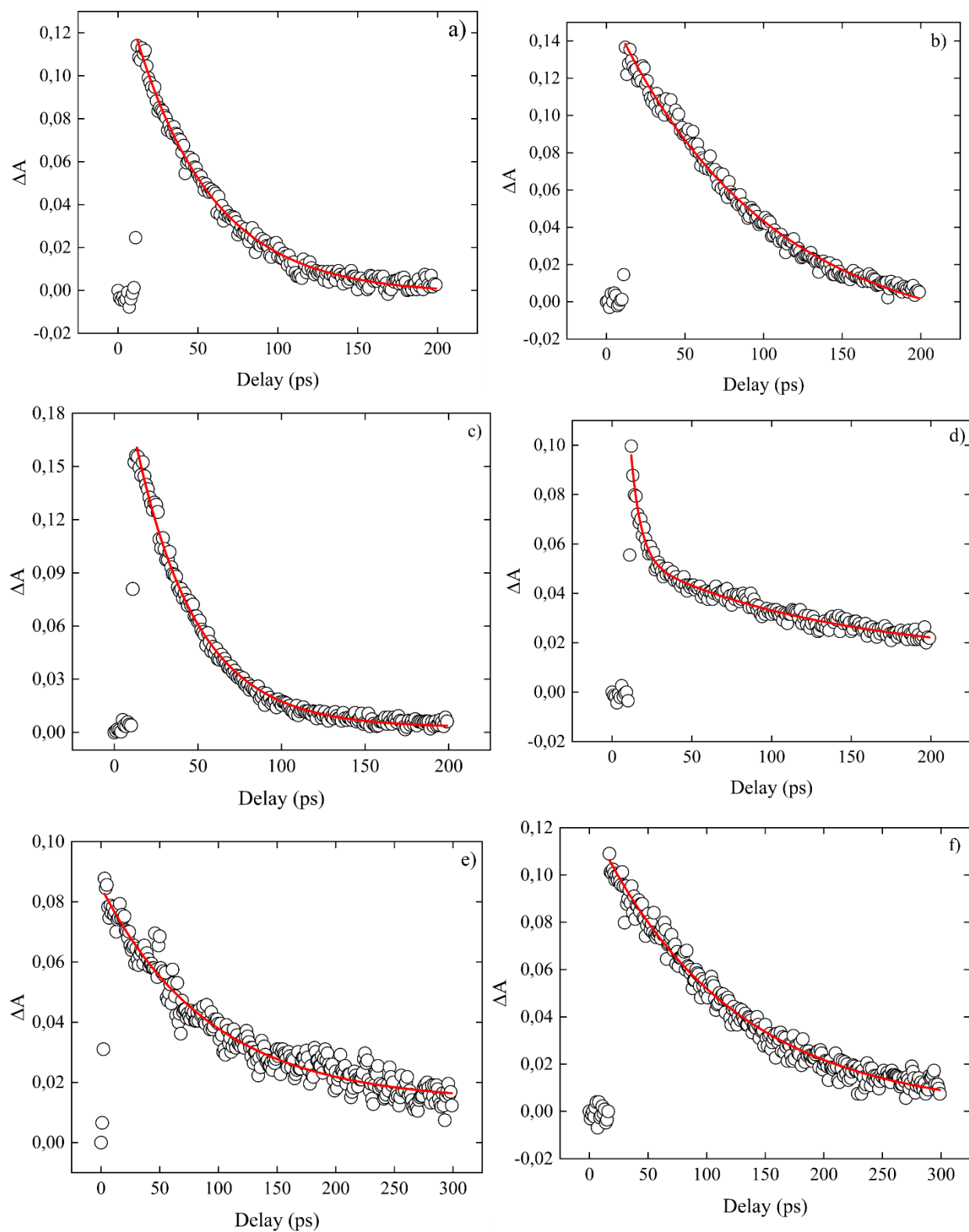


Figura 27 - Ajuste da curva de desativação do estado S1 para a determinação de τ .

Fonte: Elaborada pelo autor

Foi verificado um tempo rápido (sub-150ps) para todos os compostos (ver Tabela 6), indicando que técnicas convencionais de fluorescência resolvida no tempo de fato não permitem medir os tempos τ (ver Tabela 6). Além disso, nota-se que para a molécula 11a existem duas exponenciais; a primeira com um tempo de 6 ps e a segunda com um tempo característico de 122 ps. O tempo rápido está associado à solvatação da molécula e pôde ser observado somente neste caso devido ao efeito de absorção de estado excitado ser significativamente menos intensa com relação aos demais compostos.

Foi feita a comparação dos resultados obtidos pelas medidas de absorção transiente com a formulação de Strickler-Berg (Eq.3.3.7). A Tabela 4.6 mostra os valores obtidos pelos dois métodos. Podemos observar uma boa proximidade entre os resultados, com exceção das moléculas 10a e 13a. Primeiramente é importante destacar os bons resultados obtidos pela Eq. Strickler-Berg, pois levam em conta apenas a integral do espectro de absorção e a posição espectral do pico de fluorescência. Entretanto, por ser uma formulação desenvolvida considerando apenas estados de Franck-Condon, isto é, não levam em conta a solvatação dos níveis de energia e dinâmicas moleculares de estado excitado são esperadas diferenças com relação ao tempo medido diretamente através das medidas de absorção transiente. Além disso, sabe-se que quando o espectro de absorção não é *bell-shaped* e apresenta transições $S_0 \rightarrow S_1$ pouco intensas ($< 10 \times 10^4$) a tendência é que a Equação de Strickler-Berg apresente maiores discrepâncias(78). Especificamente, as moléculas 10a e 13a apresentaram as maiores diferenças entre os valores calculados e os experimentais, indicando que elas apresentam dinâmicas mais complexas no estado excitado (81) e assim a aproximação de Franck-Condon deixa de ser válida para esses compostos. Por fim, é possível afirmar que os resultados obtidos pela Equação de Strickler-Berg foram satisfatórios, indicando tempos menores que 200 ps, mostrando que na ausência de aparatos experimentais mais sofisticados esta equação torna-se uma boa alternativa na determinação do tempo de vida de fluorescência.

4.3.4 Diferença de momento de dipolo permanente ($\Delta\mu_{0i}$)

Medidas de absorção e fluorescência foram realizadas para diferentes solventes, a fim de determinar-se a variação do deslocamento de Stokes em função dos valores da função de polaridade de Onsager, o que permite determinar os valores de $\Delta\mu_{01}$. A variação da posição espectral dos picos de absorção deve-se ao fato que para distintos solventes as moléculas de

soluto apresentarão geometrias de equilíbrio diferentes e, conseqüentemente, os níveis eletrônicos serão diferentes. No caso da fluorescência, de acordo com a polaridade do solvente um gasto energético maior ou menor para estabilizar os estados eletrônicos excitados será necessário. Quanto maior for a polaridade do solvente, mais energia irá ser despendida pela molécula de soluto para estabilizar o primeiro estado excitado e, conseqüentemente, serão observados valores distintos de pico de fluorescência. A Figura 28 ilustra como a polaridade do solvente pode afetar a energia do fóton emitido.

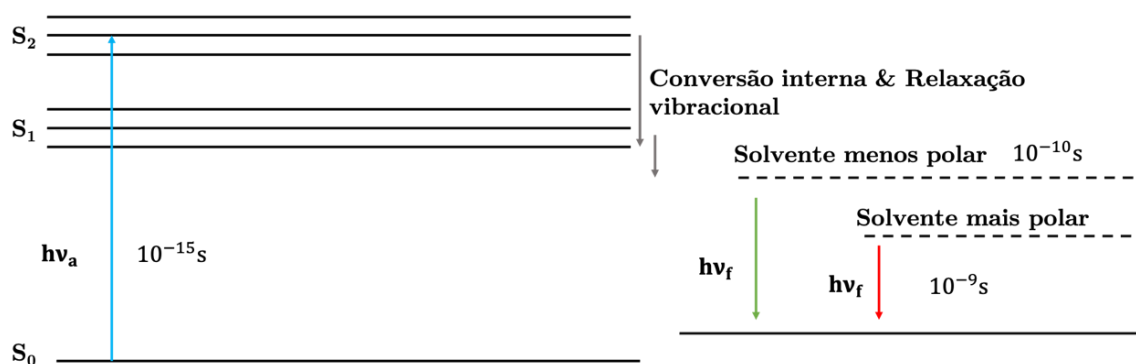


Figura 28 - Diagrama de energia representativo ilustrando a diferença de energia do fóton emitido de acordo com um solvente mais polar ou menos polar.

Fonte: Elaborada pelo autor

Todos os espectros de absorção e fluorescência foram medidos em uma cubeta de quartzo de 1 cm e a absorbância foi controlada para assumir valores entre 1,0 e 2,0 de intensidade no espectrômetro. Os solventes utilizados foram: DCM, DMSO, acetona, tetra-hidrofurano (THF), etanol, metanol e clorofórmio, cujos valores da função de polaridade de Onsager são dados por 0,43, 0,52, 0,57, 0,42, 0,58, 0,62 e 0,29, respectivamente. Os espectros para diferentes solventes são mostrados na Figura 29.

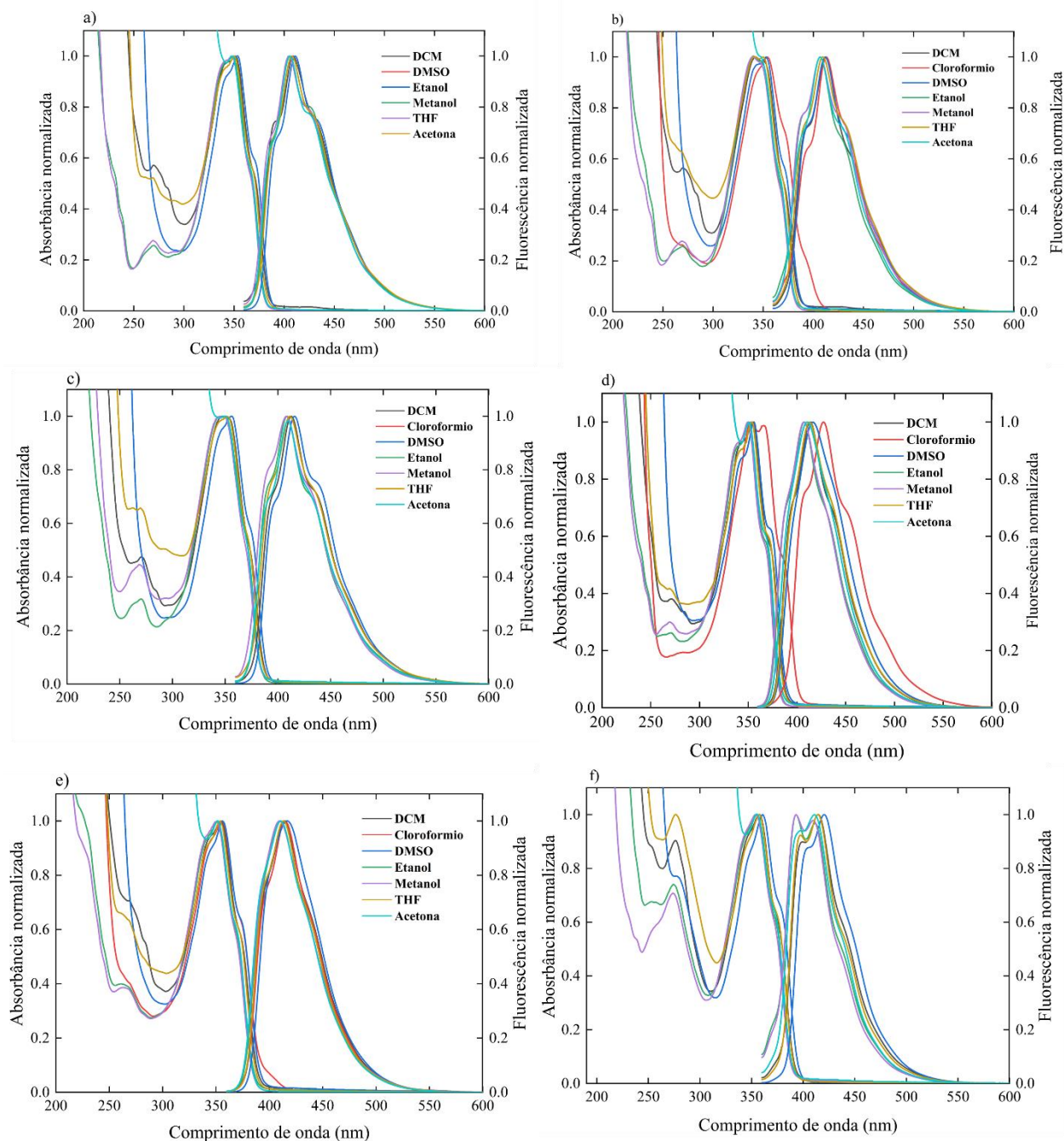


Figura 29 - Espectros de absorção e fluorescência para diferentes solventes, mostrando a variação do pico de absorção e de fluorescência de acordo com a polaridade do solvente. O inset dos gráficos mostra uma visualização ampliada dos picos de absorção com os deslocamentos devido a presença dos diferentes solventes.

Fonte: Elaborada pelo autor

A partir desses dados foi possível realizar os ajustes lineares para a determinação do coeficiente angular $\Delta\nu/\Delta F(\epsilon, n)$ (ver Tabela 6), como mostra a Figura 30.

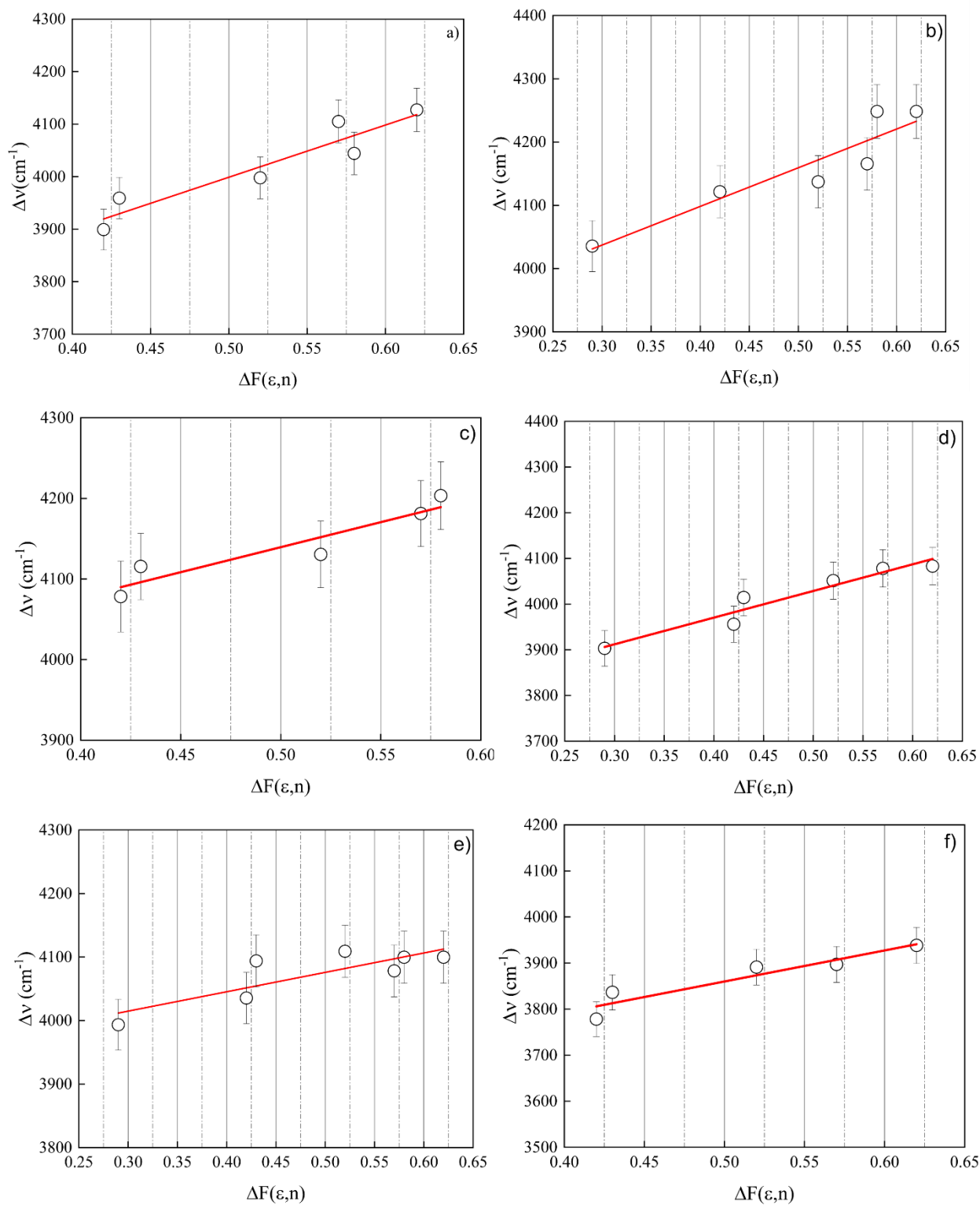


Figura 30 - Ajustes lineares para obtenção do coeficiente angular $\Delta v/(\Delta F(\epsilon, n))$ para os compostos a) 8a b)9a c)10a d)11a e)13a f)14^a.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores de $\Delta\mu_{01}$ (ver Tabela 6) para os compostos estudados neste trabalho apresentaram valores próximos quando consideramos o erro experimental associado (30%). Entretanto é observado uma tendência onde as moléculas com fracos grupos aceitadores de carga (11a e 13a) apresentem os menores valores de $\Delta\mu_{01}$, enquanto a molécula 14a (que possui os grupos mais aceitadores de carga), apresentou o maior valor de $\Delta\mu_{01}$.

Tabela 6 - Valores de τ , a^3 , $\Delta\nu/\Delta F$ e $\Delta\mu_{01}$ para os seis compostos estudados neste trabalho.

| | 8a | 9a | 10a | 11a | 13a | 14a |
|--|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| τ(ps) | 48,3±0,9 | 98±3 | 36,5±0,4 | 120±20 | 93±3 | 116±3 |
| τ_f^{SB}(ps) | 80±20 | 100±20 | 140±30 | 150±31 | 200±40 | 80±20 |
| a^3 (Å³) | 100±30 | 200±60 | 90±30 | 70±20 | 100±30 | 250±70 |
| $\Delta\nu/\Delta f$ (cm⁻¹) | 1000±200 | 500±200 | 1100±400 | 500±100 | 300±90 | 800±200 |
| $\Delta\mu_{01}$ (D) | 4,0±1,0 | 5,0±1,0 | 4,0±1,0 | 2,7±0,8 | 3,0±1,0 | 6±2 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Além dos valores de $\Delta\mu_{01}$ é possível determinar também os valores de $\Delta\mu_{02}$ por meio da Eq. (3.3.6), que a priori é um parâmetro de entrada no modelo de Soma de Estados para um sistema de três níveis. Para isso, foi necessário determinar o pico de absorção em cm^{-1} para diferentes solventes e realizar o ajuste da reta, similarmente ao processo para determinação do $\Delta\mu_{01}$. Porém, como vê-se pela Figura 31 os picos de absorção da banda de menor energia não sofreram deslocamentos consideráveis para diferentes solventes, indicando que o valor de $\Delta\nu_2/\Delta F$ será próximo de zero, de acordo com a Eq. (3.3.6), implicando em um valor de $\Delta\mu_{02}$ também muito próximo a zero. Desta forma, o segundo e o quarto termo da Equação de Modelo de Estado Essenciais (Eq. (4.3.2)) não serão considerados para descrever o espectro de absorção de dois fótons dos compostos estudados neste trabalho. Além disso, como nota-se pela Figura 29, devido a absorção próxima ao ultravioleta dos solventes orgânicos, a banda de menor energia era sobreposta ou apresentava grande influência desta absorção, implicando em um menor número de pontos experimentais para a determinação do $\Delta\mu_{02}$.

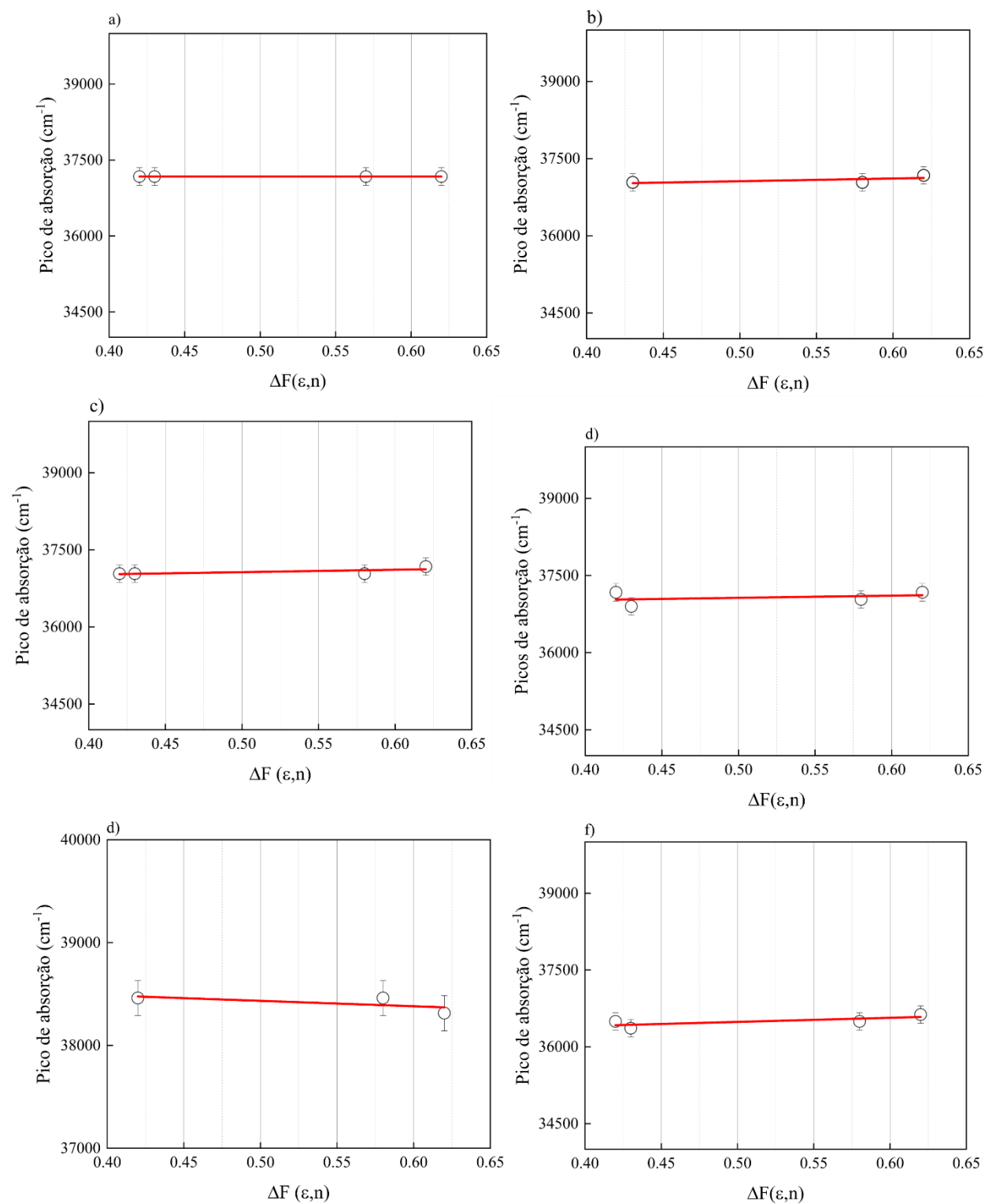


Figura 31 - Valores de pico de absorção determinados a partir do espectro de absorção linear para as bandas de maior energia para diferentes solventes.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3.5 Ajuste do Modelo de Soma de Estados Essenciais

Como pode-se observar pela Eq. (4.3.1), os únicos parâmetros livres para o ajuste do modelo de Soma de Estados Essenciais, visto que os termos proporcionais a $\Delta\mu_{02}$ serão descartados, é o momento de dipolo de transição do primeiro para o segundo estado excitado (μ_{12}). Desta forma, a expressão utilizada será dada por:

$$\sigma(\nu)_{A2F} = \frac{2(2\pi)^4}{5(hc\nu)^2} L^4 \left(\frac{1}{\pi} \right) \left[\frac{(\Delta\mu_{01}^2 \mu_{01}^2) G_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + G_{01}^2} + \frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + G_{01}^2} \frac{(\mu_{12}^2 \mu_{01}^2) G_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + G_{02}^2} \right] \quad (4.3.2)$$

A linha vermelha na Fig. 22 representa as curvas obtidas através do ajuste. A Tabela 7 apresenta os valores utilizados como parâmetro de entrada e os parâmetros obtidos a partir do modelo de Soma de Estados.

Tabela 7 - Comparação dos resultados experimentais e obtidos pelo modelo de Soma de Estados para os parâmetros fotofísicos determinados neste trabalho. Assim como a determinação do μ_{12} a partir do modelamento dos pontos experimentais de σ^{A2F} .

| | 8a | 9a | 10a | 11a | 13a | 14a |
|---|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| μ_{01} (D) | 6,4±0,6 | 6,2±0,6 | 8,2±0,8 | 8,7±0,9 | 5,9±0,6 | 6,6±0,7 |
| μ_{01}^{SOS} (D) | 6,1±0,6 | 6,4±0,6 | 8,7±0,9 | 9,1±0,9 | 5,9±0,6 | 6,8±0,7 |
| 4.0±1.0 | 5,0±1,0 | 4,0±1,0 | 2,7±0,8 | 3,0±1,0 | 6,0±2,0 | 4,0±1,0 |
| $\Delta\mu_{01}^{SOS}$ (D) | 2,1±0,2 | 3,0±0,3 | 4,3±0,4 | 2,8±0,3 | 2,2±0,2 | 3,6±0,4 |
| G_{01} (x10¹⁴Hz) | 0,9 | 0,7 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,9 |
| G_{02} (x10¹⁴Hz) | 0,9 | 0,7 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,9 |
| μ_{12} (D) | 10,0±1,0 | 7,5±0,8 | 11,0±1,0 | 7,7±0,8 | 11,0±1,0 | 15,0±2,0 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se boa concordância entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo Soma de Estados Essenciais, corroborando os resultados obtidos neste trabalho. Ressalta-se que sem o μ_{12} a curva fenomenológica não se aproximava do valor de pico de σ^{A2F} , sugerindo que a absorção de estados excitados são fundamentais para descrever os processos de absorção de dois fótons. Além disso, pode-se ver que os valores de μ_{12} foram maiores do que os valores de

μ_{01} , o que indica que a absorção do primeiro estado excitado para o segundo estado excitado, de acordo com o modelo SOS, é maior do que a absorção do estado fundamental para o primeiro estado excitado.

4.4 Absorção de estado excitados

Para entender alguns aspectos da seção de choque de absorção de dois fótons dos compostos estudados (Fig. 22), medidas de absorção de estado excitado foram realizadas. Para isso, a técnica de *pump & probe* foi empregada, como descrito anteriormente. Os resultados são mostrados na Figura 32, onde observa-se absorção de estado excitado saturada (AEES), isto é, a absorção do primeiro estado excitado para um n-ésimo estado maior do que a absorção do estado fundamental para o primeiro estado excitado.

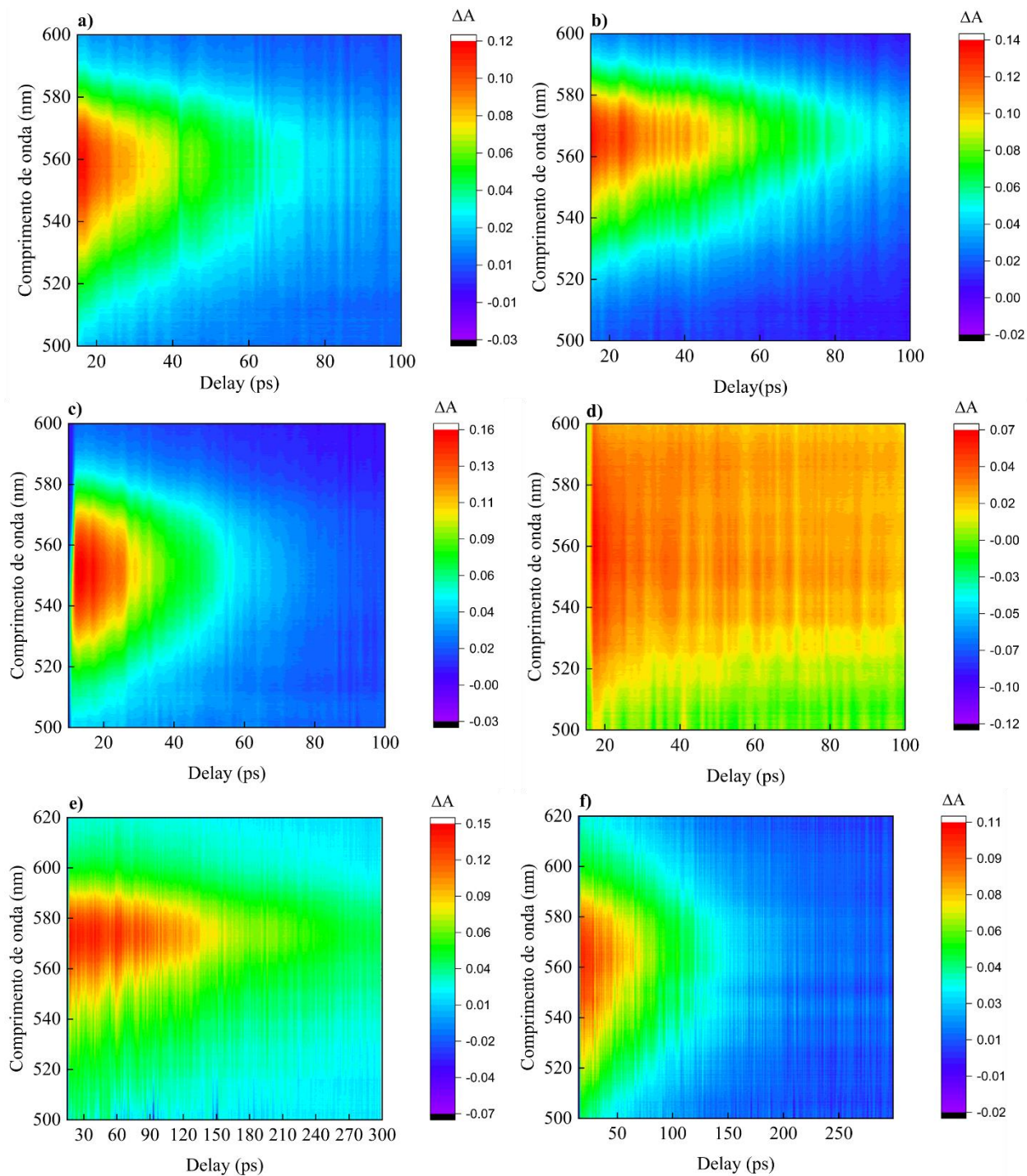


Figura 32 - Estado excitado (SN) em torno de 560 nm com relação a S1 verificado nas medidas de AT.

Fonte: Elaborada pelo autor

A posição espectral (λ^{ESA}) de cada estado é mostrada na Tabela 8. Com a verificação da existência um estado excitado (\mathcal{N}), pode-se construir uma hipótese a respeito do aumento da seção de choque de A2F da molécula 8a em relação a 9a. Como nota-se pela Tabela 8, a

diferença de energia (δE) entre o segundo estado excitado e o estado excitado \mathcal{N} é consideravelmente menor para a molécula 8a do que para a 9a. Isso pode levar à uma sobreposição desses estados, levando à formação de um estado excitado global S_N . Pode-se então atribuir para a molécula 8a um estado global S_N que está sendo responsável pelos processos de A2F, o que acarreta um aumento da seção de choque de A2F.

Tabela 8 - Diferença de energia entre o estado acessível por A2F e o estado N. O menor valor de δE para a molécula 8a, evidenciando uma possível contribuição do estado N no processo de A2F

| | 8a | 9a | 10a | 11a | 13a | 14a |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\delta E(eV)$ | 0,6 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,9 |
| | | | | | | |

Fonte: Elaborada pelo autor

De forma geral, a Tabela 8 mostra as diferenças de energia (δE) entre o estado acessíveis por A2F e o estados excitados \mathcal{N} . Contudo, quando observamos a diferença de energia δE para os demais compostos, ela permanece a mesma (9a, 10a, 11a e 13a) ou é ainda maior (14a). Desta forma, podemos associar o aumento ou a diminuição da seção de choque de absorção de dois fótons, apenas ao grupo aceitador de cargas introduzido nos compostos, e não pela sobreposição do estado excitado \mathcal{N} .

5 CONCLUSÃO

Nesta dissertação foram discutidos os principais efeitos de diferentes grupos aceitadores de elétrons na seção de choque de absorção de dois fótons, assim como nos parâmetros fotofísicos, de seis derivados de imidazo[4,5-b]piridina, através de técnicas de espectroscopia linear e não linear. Por meio da técnica de Varredura-Z foi possível determinar o espectro da seção de choque de absorção de dois fótons na região do UV-VIS, e assim determinar tanto sua magnitude quanto seu comportamento espectral. Os maiores valores de seção de choque de absorção de dois fótons foram alcançados (aproximadamente 160 GM) quando dois grupos aceitadores de carga são conectados à estrutura principal. Foi visto também uma diferença de 40 GM entre os compostos que apenas se diferenciam pela posição do átomo de cloro, comportamento explicado a partir dos resultados de absorção transiente. Ademais, os outros compostos mostraram valores de seção de choque em torno de 100 GM.

Foram empregadas diversas técnicas de espectroscopia linear, como verificação da Regra de Kasha, medidas de eficiência quântica de fluorescência, solvatocromismo e anisotropia de fluorescência. A aplicação destas técnicas permitiu uma maior compreensão dos aspectos fundamentais dos compostos estudados, bem como a aplicação do modelo de Soma de Estados Essenciais para interpretar o espectro de dois fótons. Neste modelo são considerados os níveis de energia que desempenham papel fundamental para a descrição dos processos de absorção multifotônica. Sua aplicação demandou a determinação de parâmetros como momentos de dipolo de transição e diferença de momento de dipolos permanentes. A partir disso, foi possível determinar o momento de dipolo de transição entre o primeiro e o segundo estado excitado, e assim verificar um forte acoplamento entre eles.

Medidas de absorção transiente foram realizadas para a determinação do tempo de vida e da posição espectral de estados excitados superiores. Essas medidas mostraram que todos os compostos apresentaram um estado mais energético do que o estado responsável pela absorção de dois fótons. Este estado excitado desempenha papel fundamental para a compreensão dos resultados de seção de choque de absorção de dois fótons dos compostos com o cloro ligado à imidazo[4,5-b]piridina, porém em posições diferentes. Além disso, a partir dos resultados de absorção transiente foi possível determinar o tempo de vida do primeiro estado excitado e comparar com os resultados obtidos a partir da Equação de Strickler-Berg.

Assim, neste trabalho foi desenvolvido um estudo espectroscópico aprofundado acerca de uma promissora classe de materiais orgânicos que é pouco estudada na literatura, representando assim um avanço no entendimento de como grupos aceitadores de carga podem influenciar nos parâmetros fotofísicos e nas propriedades ópticas não lineares desses materiais.

REFERÊNCIAS

- 1 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960. DOI: 10.1038/187493a0.
- 2 FRANKEN, P.A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961. DOI:10.1103/PhysRevLett.7.118
- 3 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in $\text{Ca}\{\text{F}\}_2$: Eu^{2+} . *Physical Review Letters*, v. 7, n. 6, p. 229–231, 1961. DOI: 10.1103/PhysRevLett.7.229
- 4 TORIUMI, A.; KAWATA, S.; GU, M. Reflection confocal microscope readout system for three-dimensional photochromic optical data storage. *Optics Letters*, v. 23, n. 24, p. 1924–1926, 1998.
- 5 POISEL, H.; ZIEMANN, O.; KLEIN, K.F. Trends in polymer optical fibers. In: GR-1 INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEW LASER TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS, 2003, San Diego. **Proceedings**[....] San Diego: SPIE, 2003. p. 213–9. DOI: 10.1117/12.513636.
- 6 LIN, T. C. *et al.* Organics and polymers with high two-photon activities and their applications. In: LEE, K. S.(ed.). **Polymers for photonics applications II: nonlinear optical, photorefractive and two-photon absorption polymers**. Heidelberg: Springer Verlag, 2003. p. 157–193. DOI:10.1007/3-540-45642-2_3.
- 7 HE, R-Y. *et al.* Surface plasmon-enhanced two-photon fluorescence microscopy for live cell membrane imaging. *Optics Express*, v. 17, n. 8, p. 5987–5997, 2009.
- 8 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York: Wiley, 1991.
- 9 QIAN, J. *et al.* Photosensitizer encapsulated organically modified silica nanoparticles for direct two-photon photodynamic therapy and In Vivo functional imaging. *Biomaterials*, v. 33, n. 19, p. 4851–4860, 2012.
- 10 GÖPPERT-MAYER, M. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. *Annalen der Physik*, v. 401, n. 3, p. 273–294, 1931. DOI: 10.1002/andp.19314010303.
- 11 STOCKWELL, B. R. Exploring biology with small organic molecules. *Nature*, v. 432, n. 7019, p. 846–854, 2004. DOI: 10.1038/nature03196.
- 12 SCHNERMANN, M. J. Organic dyes for deep bioimaging. *Nature*, 2017 v. 551, n. 7679, p. 176–177, 2017. DOI: 10.1038/nature24755

- 13 CHAN, J.; DODANI, S. C.; CHANG, C. J. Reaction-based small-molecule fluorescent probes for chemoselective bioimaging. *Nature Chemistry*, v. 4, n. 12, p. 973–984, 2012. DOI: 10.1038/nchem.1500.
- 14 SUN, L. *et al.* Assembled small organic molecules for photodynamic therapy and photothermal therapy. *RSC Advances*, v. 11, n. 17, p. 10061–10074, 2021.
- 15 BHAWALKAR JD, KUMAR ND, ZHAO C-F, PRASAD PN. Two-photon photodynamic therapy. *Journal of Clinical Laser & Medicine Surgery*, v. 15, n. 5, p. 201–204, 1997. DOI: 10.1089/clm.1997.15.201
- 16 THEE, P.; DENK, W. On the fundamental imaging-depth limit in two-photon microscopy. *Journal of the Optical Society of America A*, v. 23, n. 12, p. 3139–3149, 2006.
- 17 KIMSEY, I. J. *et al.* Visualizing transient Watson–Crick-like mispairs in DNA and RNA duplexes. *Nature*, v. 519, n. 7543, p. 315–320, 2015. DOI: 10.1038/nature14227.
- 18 SUTHERLAND, R. L. *et al.* Excited-state characterization and effective three-photon absorption model of two-photon-induced excited-state absorption in organic push-pull charge-transfer chromophores. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 22, n. 9, p. 1939–1948, 2005.
- 19 ANDRADE, A. A. *et al.* Two-photon absorption investigation in reduced and oxidized cytochrome c solutions. *Chemical Physics Letters*, v. 390, n. 4–6, p. 506–510, 2004
- 20 BARBOSA NETO, N. M. *et al.* Singlet excited state absorption of porphyrin molecules for pico- and femtosecond optical limiting application. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 12, p. 123103, 2006. DOI: 10.1063/1.2204350.
- 21 FONSECA, R. D. *et al.* First-order hyperpolarizability of triphenylamine derivatives containing cyanopyridine: molecular branching effect. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 3, p. 1770–1778, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05829
- 22 VIVAS, M. G. *et al.* *Molecular structure-optical property relationships for a series of non-centrosymmetric two-photon absorbing push-pull triarylamine molecules.* 2014. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/78275364.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2021
- 23 BALADI, T.; GRANZHAN, A.; PIGUEL, S. Microwave-assisted C-2 direct alk-enylation of imidazo[4,5- b]pyr-idines: access to fluorescent purine isosteres with remarkably large stokes shifts. *European Journal of Organic Chemistry*, v. 2016, n. 14, p. 2421-2434, 2016.
- 24 CRISTALLI, G. *et al.* Purine and deazapurine nucleosides: synthetic approaches, molecular modelling and biological activity. *Farmaco*, v. 58, n. 3, p. 193-204, 2003.
- 25 MADER, M. *et al.* Imidazolyl benzimidazoles and imidazo[4,5-b]pyridines as potent p38alpha MAP kinase inhibitors with excellent in vivo antiinflammatory properties. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 18, n. 1, p. 179–183, 2008.

- 26 KRAUSE, M.; FOKS, H.; GOBIS, K. Pharmacological potential and synthetic approaches of imidazo[4,5-b]pyridine and imidazo[4,5-c]pyridine derivatives. *Molecules*, v. 22, n. 3, p. 399, 2017.
- 27 LARIF, M. *et al.* New materials based on imidazo[4,5-b]pyridine derivatives candidates for optoelectronic device applications: theoretical investigations. 2014. Disponível em: <https://www.jocpr.com/articles/new-materials-based-on-imidazo45bpyridine-derivatives-candidates-for-optoelectronic-device-applications-theoretical-inve.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2021.
- 28 TOMCZUK, B. E. *et al.* 2-Phenyl-3H-imidazo[4,5-b]pyridine-3-acetamides as non-benzodiazepine anticonvulsants and anxiolytics. *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 34, n. 10, p. 2993–3006, 1991.
- 29 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.
- 30 STANLEY, R. J. *et al.* The two-photon excitation cross section of 6MAP, a fluorescent adenine analogue. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 8, p. 3690–3695, 2005. DOI: 10.1021/jp0455982.
- 31 FISHER, R. S. *et al.* Pulse-shaped two-photon excitation of a fluorescent base analogue approaches single-molecule sensitivity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, p. 28487, 2018. DOI: 10.1039/C8CP05496G.
- 32 DASH, N. *et al.* Hydrogen bond induced twisted intramolecular charge transfer in 2-(4'-N,N-dimethylaminophenyl)imidazo[4,5-b]pyridine. *Chemical Physics Letters*, v. 460, n. 1–3, p. 119–124, 2008.
- 33 MISHRA, A. *et al.* Double proton transfer induced twisted intramolecular charge transfer emission in 2-(4'-N,N-Dimethylaminophenyl)imidazo[4,5-b]pyridine. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 117, n. 32, p. 9469–9477, 2013. DOI: 10.1021/jp404472b.
- 34 CHIPEM, F.A.S.; KRISHNAMOORTHY, G. Comparative theoretical study of rotamerism and excited state intramolecular proton transfer of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole, 2-(2'-hydroxyphenyl)imidazo[4,5-b]pyridine, 2-(2'-hydroxyphenyl)imidazo[4,5-c]pyridine and 8-(2'-hydroxyphenyl)purine. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 44, p. 12063–70, 2009.
- 35 BEHERA, S. K.; KARAK, A.; KRISHNAMOORTHY, G. Photophysics of 2-(4'-Amino-2'-hydroxyphenyl)-1H-imidazo-[4,5-c]pyridine and its analogues: intramolecular proton transfer versus intramolecular charge transfer. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 119, n. 6, p. 2330–44, 2015. DOI: 10.1021/jp5064808.
- 36 KRISHNAMOORTHY, G.; DOGRA, S. Prototropic reactions of 2(2'-hydroxyphenyl)-3H-imidazo[4,5-b]pyridine in aqueous and organic solvents. *Journal of Luminescence*, v. 92, n. 1, p. 103–114, 2000.

37 MA, J. *et al.* New excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) dyes based on naphthalimide and observation of long-lived triplet excited states. *Chemical Communications*, v. 48, n. 78, p. 9720–9722, 2012. DOI: 10.1039/C2CC35210A

38 PATERSON, M. J. *et al.* Mechanism of an exceptional class of photostabilizers: a seam of conical intersection parallel to excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in *o*-hydroxyphenyl-(1,3,5)-triazine. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 33, p. 7527–7537, 2005. DOI: 10.1021/jp051108+

39 THANIKACHALAM, V. *et al.* Structural, electronic and charge transfer studies of highly sensitive fluorescent probe 2-((E)-2-(1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)vinyl)phenol: quantum chemical investigations. *Journal of Fluorescence*, v. 24, p. 377–87, 2013.

40 TANG, Z. *et al.* Solvation effect on the ESIPT mechanism of 2-(4'-amino-2'-hydroxyphenyl)-1H-imidazo-[4,5-c]pyridine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, v. 367, p. 261–269, 2018. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.08.028

41 ZILIO, S. C. *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: <http://www.livrosabertos.sibi.usp.br/portaldelivrosUSP/catalog/book/96>. Acesso em: 23 jan. 2020.

42 HILBORN, R. C. Einstein coefficients, cross sections, *f* values, dipole moments, and all that. *American Journal of Physics*, v. 50, n. 11, p. 982–986, 1982. DOI: 10.1119/1.12937.

43 GRIFFITHS, D. J.; INGLEFIELD, C. Introduction to electrodynamics. *American Journal of Physics*, v. 73, n. 6, p. 574–574, 2005. DOI: 10.1119/1.4766311

44 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

45 LEWIS, G. N.; KASHA, M. Phosphorescence and the triplet state. *Journal of American Chemical Society*, v. 66, n. 12, p. 2100–2116, 1944. DOI: 10.1021/ja01240a030

46 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annals of Physics*, v. 389, n. 20, p. 457–84, 1927. DOI: 10.1002/andp.19273892002.

47 KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society*, v. 9, p. 14–19, 1950. DOI: 10.1039/DF9500900014.

48 COHEN, B.; CRESPO-HERNÁNDEZ, C. E.; KOHLER, R. B. Strickler–Berg analysis of excited singlet state dynamics in DNA and RNA nucleosides. *Faraday Discussion*, v. 127, p.137–147, 2004. DOI: 10.1039/B316939A

49 STRICKLER, S. J.; BERG, R. A. Relationship between absorption intensity and

fluorescence lifetime of molecules. *Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 4, p. 814–822, 1962. DOI: 10.1063/1.1733166.

50 SWINEHART, D. F. The Beer-Lambert law. *Journal of Chemical Education*, v. 39, n. 7, p. 333, 1962. DOI: 10.1021/ed039p333.

51 BOYD, R. W. The nonlinear optical susceptibility. In: BOYD, R.W.(ed). *Nonlinear optics*. 3rd ed. Burlington: Academic Press; 2008. Cap. 1, p. 1–65.

52 BOYD, R. W. Optically induced damage and multiphoton absorption. In: BOYD, R. W, (ed). *Nonlinear optics*. 3rd ed. Burlington: Academic Press; 2008. Cap. 12 p. 543–560.

53 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.

54 ZUCOLOTTO COCCA L. H. *et al.* Two-photon emissive dyes based on push–pull purines derivatives: toward the development of new photoluminescence bioprobes. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 23, p. 12617–12627, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01859.

55 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.

56 ALBRECHT, C. Joseph R. Lakowicz: principles of fluorescence spectroscopy. 3rd ed. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 390, n. 5, p. 1223–1224, 2008. DOI: 10.1007/s00216-007-1822-x.

57 LAKOWICZ, J.R. Fluorescence anisotropy. In: LAKOWICZ, J. R. (ed.). *Principles of fluorescence spectroscopy*. Boston, MA: Springer, 2006. p.353–382. DOI:/10.1007/978-0-387-46312-4_10.

58 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: 10.1002/bbpc.19570610819.

59 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

60 ONSAGER, L. Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 58, n. 8, p. 1486–1493, 1936. DOI: 10.1021/ja01299a050.

61 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.

62 VIVAS, M. G.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Two-photon spectroscopy of organic

materials. In: GUPTA, V. P. (ed.). *Molecular and laser spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier; 2018. Cap. 8, p. 165–191.

63 SHEIK-BAHAE, M, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.

64 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. Van. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Optics Letters*, v. 14, n. 17, p. 955–957, 1989.

65 MENDONÇA, C. R. *Dinâmica de não linearidades ópticas em macromoléculas e oligômeros*. 2000. 135 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo; São Carlos, 2000.

66 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.

67 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 Artic*, 2021. DOI: 10.3390/ijms22115592.

68 BROUWER, A. M. *Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution*. 2016. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/database/IUPAC/entry/iupac.83.0556/html>. Acesso em: 30 de abr. 2020. DOI: 10.1515/iupac.83.0556.

69 VABRE, R, LEGRAVEREND M, FIGUEL S. Synthesis and evaluation of spectroscopic properties of newly synthesized push–pull 6-amino-8-styryl purines. *Dye Pigment*, v. 105, p. 145–151, 2014. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.01.025

70 MISHRA, A. *et al.* Photoinduced intramolecular charge transfer in trans-2-[4'-(N(,}N-dimethylamino)styryl]imidazo[4(,}5-b]pyridine: effect of introducing a C=C double bond. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 13, n. 10, p. 1476–1486, 2014. DOI: 10.1039/C4PP00237G.

71 CHIPEM, F. A. S.; MALAKAR, A.; KRISHNAMOORTHY, G. Intramolecular proton transfer in 2-(2 0-hydroxyphenyl)oxazolo[4,5-b] pyridine: evidence for tautomer in the ground state. *Photochemistry and Photobiology*, v. 91, p. 298–305, 2015. DOI: 10.1111/php.12411

72 JONES, A. C.; NEELY, R. K. 2-aminopurine as a fluorescent probe of DNA conformation and the DNA–enzyme interface. *Quartely Reviews of Biophysics*, v. 48, n. 2, p. 244–279, 2015.

73 VIVAS, M.G.; MENDONCA, C. R. Temperature effect on the two-photon absorption spectrum of All-trans- β -carotene. *Journal of Physical Chemistry A*, v.116, p.7033-7038, 2012; DOI: 10.1021/jp303789s.

74 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, p.2742-2747, 2013; DOI: 10.1021/jp311065n.

75 MEATH, W.; POWER, E. On the importance of permanent moments in multiphoton absorption using perturbation theory. *Journal of Physics B: atomic, molecular and optical physics*, v. 17, p. 763, 1999. DOI: 10.1088/0022-3700/17/5/017.

76 PELOSI, A. G. *et al.* Influence of electron-withdrawing groups in two-photon absorption of imidazopyridines derivatives. *Dyes and Pigments*, v. 198, p. 109972, 2022.

77 ABEGÃO L. M. G. *et al.* Effective π -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=D1CP02553H

78 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, 2016; DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.11.073.

79 BELFIELD, K. D. *et al.* Solvent effect on the steady-state fluorescence anisotropy of two-photon absorbing fluorene derivatives. *Journal of Luminescence*, v. 126, n. 1, p. 14–20, 2007.

80 SHAYDYUK, Y. O. *et al.* Electronic nature of new styryl dye bases: linear photophysical, photochemical, and transient absorption spectroscopy studies. *Dyes and Pigments*, v. 170, p. 107582, 2019. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107582

81 BASHMAKOVA, N. V. *et al.* Design and electronic structure of new styryl dye bases: steady-state and time-resolved spectroscopic studies. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, n. 25, p. 4502-9, 2014.

APÊNDICE A

TRABALHOS PUBLICADOS

1. **A. G. Pelosi**, S. N. C. Santos, J. Dipold, M. B. Andrade, A. C. Hernandez, J. M. P. Almeida, C. R. Mendonça “*Effects of modifier oxides in the nonlinear refractive index of niobium-borotellurite glasses*” DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160382
2. **André Gasparotto Pelosi**, Leandro Henrique Zucolotto Cocca, Luis M. G. Abegão, Lucas Fiocco Sciuti, Sandrine Piguel, Leonardo De Boni, and Cleber R. Mendonça “*Influence of electron-withdrawing groups in two-photon absorption of imidazopyridines derivatives*” DOI:10.1016/j.dyepig.2021.109972
3. Leandro H. Zucolotto Cocca, **André Pelosi**, Lucas F. Sciuti, Luis Abegão, Kenji Kamada, Sandrine Piguel, Cleber Renato Mendonça and Leonardo De Boni “*Two-photon brightness of highly fluorescent imidazopyridine derivatives: two-photon and ultrafast transient absorption studies*” DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118379>

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS NACIONAIS

1. *Influence of peripheral groups on the two-photon absorption of imidazopyridines derivatives - SBF*
2. *Structural and nonlinear optical study of the addition of transition metal ions in niobium-borotellurite glasses – SBF*
3. *High emission N3-MEM-3H-imidazo[4,5-b]-pyridines derivatives aiming fluorescent bioprobeapplications in DNA or RNA spectroscopic studies through 1-and 2-photon absorption -SBF*

4. *Imidazopyridines derivatives: A investigation of the influence of withdrawing electron groups in two-photon absorption cross section and the contribution of excited states to nonlinear optical absorption – SBPMat*

5. *Investigation of the influence of transition metal ions in niobium-borotellurite glasses through vibrational and nonlinear optical spectroscopy – SBPMat*

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

1. *“Measuring the nonlinear refractive index of tellurite glasses through the Z-Scan technique” DOI: 10.1109/SBFoton-IOPC.2019.8910211*