

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ORLANDO DAVID MARBELLO OSPINA

Caracterização das propriedades ópticas em derivados de Imidazo[4,5-
b]piridina de estrutura dipolar

São Carlos

2023

ORLANDO DAVID MARBELLO OSPINA

Caracterização das propriedades ópticas em derivados de Imidazo[4,5-
b]piridina de estrutura dipolar

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 e Experimental

Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Versão corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2023

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

Marbello Ospina, Orlando David

Caracterização das propriedades ópticas em derivados de Imidazo[4,5-b]piridina de estrutura dipolar / Orlando David Marbello Ospina; orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -- São Carlos, 2023.

97 p.

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

1. Materiais orgânicos. 2. Estruturas dipolares. 3. Óptica não linear. 4. Imidazo[4,5-b]piridina. 5. Absorção de dois fótons. I. Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.

À minha família e amigos, especialmente
a minha irmã por todo o apoio, amor e carinho
que me foi brindando ao longo da realização deste trabalho
e ao longo de toda a minha vida profissional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a meus pais Orlando e Viviana por tudo o esforço, dedicação, paciência e amor que tem tido comigo durante todos os meus 26 anos de vida, eles são e representam a minha motivação principal. Também agradeço a minha irmã Karen que sempre acredito e cuido de mim toda vez que a jornada de estudo se estendia até altas horas da madrugada, sempre me brindando a sua companhia sem importar que tão forte estivesse o sono.

Ao meu orientador, Professor Dr. Cleber Renato Mendonça por acreditar em mim e me abrir as portas do grupo nas duas ocasiões, durante a minha graduação, quando era unicamente um estudante de física interessado pela óptica e durante a minha pós-graduação quando quis iniciar meu caminho como pesquisador. Além disso, agradeço por sempre estar disposto para discutir ou esclarecer uma dúvida sobre qualquer coisa, sempre com paciência, carisma e sabedoria. Sinceramente, só tenho palavras de respeito e admiração para ele como pessoa e como pesquisador.

Aos professores do grupo de fotônica, especialmente ao Professor Leonardo por sempre me transmitir e compartilhar todos seus conhecimentos sobre óptica não linear. Por sempre estar disposto a descer até o laboratório para ajudar e resolver qualquer problema sempre que foi preciso. Ao professor Lino que igualmente sempre esteve a disposição para ressuscitar o bom e velho CLARK toda vez que este decidia falhar. Ao nosso técnico André Romero que sempre foi a minha última esperança, aquele que todo mundo procura quando tudo o que poderia ser feito para fazer funcionar algum equipamento já foi tentado.

Aos meus companheiros do grupo de fotônica, que me receberam com agrado e carinho e que me trataram com paciência quando a barreira do idioma estava mais presente. Especialmente agradeço ao André e o Link que posso dizer, foram meus primeiros orientadores no grupo e que sempre estiveram dispostos a deixar o que estiverem fazendo para brindar uma ajuda. A todos os que fazem parte do grupo e que me brindaram sua amizade e carinho desde o começo. Especialmente à Danyellen, Lucas, Rafael, Joaozinho, Renato, Julia e Carlão.

Aos meus amigos Ian e Yosthin pelas conversas, risadas e demais momentos legais que vivemos e que fizeram desta travessia menos pesada. Aos meus amigos da minha amada Colômbia que me apoiaram desde o primeiro dia que entrei aqui no Brasil. Especialmente ao

Arnold, Johan, Shirly e Emma que me abriram as portas da sua casa, brindaram ajuda e acolhimento sempre que precisei. Todos eles contribuíram à realização deste trabalho.

À minha namorada e terapeuta principal Bianca por tudo o amor e suporte emocional que me brindou durante toda a realização deste trabalho. E especialmente ao pessoal do grupo de Polimeros (German, Rafa, Marcos 01, Marcos 02...) por me brindarem à oportunidade de compartilhar um tempo de qualidade, sempre com um café.

Por detrás deste trabalho e da pessoa que sou hoje, há uma quantidade inumerável de pessoas a quem agradecer e que não é possível mencionar num único texto. Mas não posso deixar de mencionar ao meu orientador da graduação o Professor Dr. Francisco Racedo, que me ensinou sobre a física e a vida. As minhas tias e tios Milena, Ivan, Jonathan e Yazmin, os quais considero meus segundos pais. Meu sensei Mariano e meus amigos do karatê, Juliana e Jassir, que sempre estiveram presentes durante a minha formação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

"Para poder seguir será importante poner a paz y salvo mi consciencia

El bien por encima de todo como esencia.

Para poder seguir y que me atiendan, seré yo luz como faro referencia

mejoraré la letra para que me entiendan.

Grupo niche "Un alto en el camino"

RESUMO

MARBELLO OSPINA, O. D. **Caracterização das propriedades ópticas em derivados de Imidazo[4,5-b]piridina de estrutura dipolar** 2023. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Nos últimos anos os materiais orgânicos ganharam uma atenção significativa no campo da óptica não linear, devido a seus potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como interruptores ópticos, moduladores de frequência, entre outros. Além disso, várias técnicas de engenharia molecular, como a formação de estruturas dipolares através de modificações estruturais, têm sido empregadas para melhorar as propriedades ópticas lineares e não lineares (NLO) desses materiais. As moléculas de imidazo[4,5-b]piridina, conhecidas por suas atividades biológicas e bioquímicas, emergiram como materiais não lineares promissores para processos de absorção multifotônica devido à sua estrutura planar, alta densidade eletrônica e facilidade de síntese. No entanto, não é um material comumente explorado nesta área específica. Dessa forma, nesta dissertação é apresentada uma investigação exaustiva das propriedades ópticas lineares e não lineares de seis derivados de imidazo[4,5-b]piridina, os quais foram sintetizados com diversos grupos periféricos de natureza aceitadora e doadora de elétrons, formando estruturas dipolares $A - \pi - A$ e $A - \pi - D$. Várias técnicas espectroscópicas foram empregadas para determinar parâmetros fotofísicos como o coeficiente de anisotropia, momento de dipolo de transição e diferença de momento de dipolo permanente. Além disso, utilizou-se a técnica de varredura Z para obter os espectros da seção transversal de absorção de dois fótons. Os dados experimentais foram ajustados por meio do modelo de soma de estados essenciais para dois níveis de energia e sustentados por cálculos de química quântica e a aplicação do método de análise de componentes principais. Os resultados da caracterização óptica linear dos seis derivados revelou um aumento na maioria dos parâmetros fotofísicos nas moléculas de estrutura $A - \pi - D$ em comparação com aquelas que possuíam unicamente grupos aceptadores. O ajuste teórico feito pelo modelo de soma de estados essenciais mostrou uma boa concordância com os resultados experimentais obtidos pela técnica de varredura-Z. Os espectros da seção de choque de absorção de dois fótons exibiram uma única banda para as moléculas $A - \pi - A$, com valores máximos entre 70 e 110 GM. Diferentemente, as moléculas com a combinação dos grupos metoxi, bromo e cloro ($A - \pi - D$) exibiram um aumento nos valores de seção de choque, variando entre 110 a 130 GM na banda principal, com a presença de uma segunda banda de menor intensidade em torno de 660 nm, com valores entre 20 e 30

GM. Através deste estudo, foi possível aumentar o conhecimento sobre as propriedades ópticas deste tipo de materiais e de como a inserção de grupos periféricos modifica o desempenho do composto no processo de absorção de dois fótons. O que representa um avanço na exploração de novos materiais visando a sua aplicação nas diversas áreas da óptica e fotônica.

Palavras-chave: Materiais orgânicos. Estruturas dipolares. Óptica não linear. Imidazo[4,5-b]piridina. Absorção de dois fótons.

ABSTRACT

MARBELLO OSPINA, O. D. **Optical properties characterization in dipolar Imidazo[4,5-b]pyridine derivatives** 2023. 97 p. Dissertation (Master in Science) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

In recent years organic materials have gained significant attention in the field of nonlinear optics, due to their potential applications in optoelectronic devices such as optical switches, and frequency modulators, among others. In addition, several molecular engineering techniques, such as the formation of dipole structures through structural modifications, have been employed to improve the linear and nonlinear optical (NLO) properties of these materials. Imidazo[4,5-b]pyridine molecules, known for their biological and biochemical activities, have emerged as promising nonlinear materials for multiphoton absorption processes due to their planar structure, high electronic density, and ease of synthesis. However, it is not a material commonly explored in this specific area. Thus, this dissertation presents a comprehensive investigation of linear and nonlinear optical properties of six imidazo[4,5-b]pyridine derivatives. The compounds were synthesized with several peripheral groups of acceptor and electron donor nature, forming dipolar structures $A - \pi - A$ and $A - \pi - D$. Several spectroscopic techniques were employed to determine photophysical parameters such as anisotropy coefficient, transition dipole moment and permanent dipole moment difference. In addition, the Z-scan technique was used to obtain the two-photon absorption cross-section spectra. The experimental data were adjusted through the sum over essential states model for two energy levels and supported by quantum chemistry calculations and the principal component analysis method application. The six derivatives linear optical characterization results revealed an increase in most photophysical parameters in the $A - \pi - D$ structure molecules, compared to molecules with only acceptor groups structure. The theoretical fit made by the sum over essential states model showed a good agreement with the experimental results obtained by the Z-scan technique. The two-photon absorption cross-section spectra exhibited a single band for the $A - \pi - A$ molecules, with maximum values between 70 and 110 GM. Differently, the molecules with the combination of the methoxy, bromine and chlorine groups ($A - \pi - D$) that shown an increase in the cross-section values, ranging from 110 to 130 GM in the principal band, with the presence of a second band of lower intensity around 660 nm, with values between 20 and 30 GM. Through this study, it was possible to increase the knowledge about the optical properties of this type of material and how the insertion of peripheral groups modifies the compound performance in the two-

photon absorption process. This is an advancement in the exploration of new materials for their application in the various fields of optics and photonics.

Keywords: Organic materials. Dipolar structures. Nonlinear optics. Imidazo[4,5-b]pyridine. Two-photon absorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	a) Distribuição eletrônica com hibridação sp^2 e b) representação das ligações numa molécula de etileno.....	42
Figura 2-	Estruturas <i>push-pull</i> dipolar e quadrupolar em moléculas de estibeno (a e b respectivamente).....	43
Figura 3-	Formação de uma molécula de imidazopiridina.	44
Figura 4-	Estruturas químicas dos compostos isoméricos da imidazopiridina.	44
Figura 5-	Estrutura química dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina.	45
Figura 6-	Perfil de transmitância normalizada numa medida usando varredura Z.	51
Figura 7-	Configuração experimental da técnica de varredura Z utilizada para a medição da absorção de dois fótons.....	54
Figura 8-	Representação do espaço de componentes principais partindo do espaço de variáveis.	56
Figura 9-	Gráfico de porcentagem de variância explicada por componentes.	57
Figura 10-	Representação de um gráfico loading de correlações entre amostras.	58
Figura 11-	Espectro de coeficiente de absorção molar, espectro de fluorescência normalizada e distribuição do coeficiente de anisotropia dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina.....	60
Figura 12-	a) Comparação dos espectros de Absorção linear e b) fluorescência dos derivados.	61
Figura 13-	Distribuição espectral do coeficiente de anisotropia obtido para cada derivado.....	63
Figura 14-	Decomposição gaussiana (linhas verdes e azuis) do espectro de absorvidade molar das moléculas de imidazo[4,5-b]piridina.	64
Figura 15-	Espectros de absorção e fluorescência normalizada dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina diluídos em diferentes solventes.	67
Figura 16-	Ajuste linear (linha vermelha) para o deslocamento de Stokes em função da função de polaridade do solvente.	68
Figura 17-	Orbitais HOMO-LUMO calculados no meio solvente para todos os derivados em estúdio.....	70
Figura 18-	Espectro de absorção linear (linha preta), espectro de seção de choque de A2F (pontos pretos) e modelamento teórico SOS (linha vermelha).	72
Figura 19-	Variância acumulada em função do número de componentes principais.	76
Figura 20-	a) Gráfico de scores 2D (PC1 vs PC2) e b) gráfico de loadings 1D para o componente PC1 (linha azul) e PC2 (linha vermelha).	77
Figura 21-	Variância acumulada em função do número de componentes principais.	78

Figura 22-	Gráfico de a) scores e b) loadings PC1 vs PC2 aplicado no espectro de A2F.	78
Figura 23-	Curva de calibração (linha azul) e validação (linha vermelha) por componentes principais.	80
Figura 24-	a) Gráfico de scores 2D (PC1 vs PC2) e b) gráfico de loadings PC1 vs PC2.	82
Figura 25-	Bi-plot do modelo PCA aplicado as propriedades espectroscópicas dos 6 derivados de imidazo[4,5-b]piridina.....	83
Figura 26-	Variancia explicada por componente principal para cada amostra.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Parametros usados na preparação dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina: M.m (massa molar), C_1 (concentração diluição inicial), C_2 (concentração segunda diluição).....	59
Tabela 2-	Valores de absorvidade molar, comprimentos de onda de absorção e emissão e Stokes shift.	62
Tabela 3-	Valores do momento de dipolo de transição do primeiro e segundo estado excitado calculado para cada um dos derivados.....	65
Tabela 4-	Valores calculados para eficiência quântica de fluorescência.	66
Tabela 5-	Parâmetros utilizados no cálculo da diferencia de momento de dipolo permanente.	69
Tabela 6-	Valores teóricos e experimentais obtidos no cálculo da seção de choque de A2F.....	74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 FUNDAMENTOS TEORICOS	23
2.1 Interação não linear luz matéria.....	23
2.2 Descrição quântica da absorção não linear.....	26
2.3 Absorção de dois fótons	29
2.4 Regras de Seleção.....	35
2.5 Modelo de Soma de estados essenciais	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	41
3.1 Deslocalização e conjugação eletrônica	41
3.2 Grupos aceitadores e doadores de elétrons.....	43
3.3 Moléculas de Imidazopiridina estudadas.....	44
3.4 Técnicas de espectroscopia óptica.....	46
3.5 Espectroscopia óptica linear	46
3.5.1 Técnica de varredura Z.....	50
3.6 Cálculos de química quântica	55
3.7 Análise de componentes principais (PCA).....	55
3.7.1 Espaço de componentes principais	56
3.7.2 Interpretação dos dados	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 Propriedades absorptivas e emissivas.....	59
4.2 Coeficiente de anisotropía de fluorescência	62
4.3 Momento de dipolo de transição	64
4.4 Eficiência quântica de fluorescência	65
4.5 Diferença de momento de dipolo permanente.....	66
4.6 Orbitais moleculares de fronteira HOMO LUMO	70

4.7 Absorção de dois fótons.....	71
4.8 Interpretação estatística usando análise de componentes principais.....	75
4.8.1 PCA aplicado no espectro de absorção por um fóton	75
4.8.2 PCA aplicado no espectro de absorção por dois fótons	77
4.8.3 PCA aplicado nas propriedades espectroscópicas	79
5 CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICE A – Participação em congressos.....	97

1 INTRODUÇÃO

A óptica não linear é um campo relativamente novo, que teve sua origem marcada pela demonstração do processo de geração de segundo-harmônico por Peter Franken em 1961.¹ Contudo, mesmo antes desta data, no início do século XX, o fenômeno da absorção de dois fótons já havia sido, teoricamente proposto por Marie Goeppert-Mayer.² No entanto, foi somente na década de 1960, com a invenção do primeiro laser por Theodore Maiman³ que esse e outros fenômenos puderam ser observados. Especificamente, com a implementação do laser foi possível atingir potências ópticas não conseguidas pelas fontes de luz convencionais. Além disso, descobriu-se que as propriedades ópticas dos materiais, como o índice de refração e o coeficiente de absorção, apresentam variações quando a fonte de excitação que interage com o material é de alta intensidade.⁴⁻⁸ Desde então, o campo da óptica não linear vem se tornando uma das áreas mais importantes da ciência moderna, com uma ampla variedade de técnicas de caracterização e aplicações em áreas como informação óptica,⁹⁻¹⁰ microscopia,¹¹⁻¹² dispositivos ópticos,¹³ entre outros.¹⁴⁻¹⁵

A absorção multifotônica é um dos fenômenos não lineares mais destacáveis da óptica não linear. Em contraste à absorção convencional, onde um fóton de um comprimento de onda único é absorvido por um átomo, fazendo com que um elétron seja excitado para um nível de energia superior, a absorção multifotônica é um fenômeno dependente da intensidade da fonte de excitação, onde dois ou mais fótons são absorvidos quase simultaneamente, levando à população eletrônica para um nível de energia que pode ser inclusive maior do que seria possível com a absorção de um único fóton.¹⁶⁻¹⁸ A dependência não linear da absorção com a intensidade, faz com que o processo de absorção seja confinado espacialmente. Por exemplo, numa transição feita pela absorção de dois fótons, a possibilidade de transição aumenta com o quadrado do número de fótons que são incididos, fluxo que unicamente é conseguido na região do volume focal de uma fonte de luz de alta intensidade.^{17,19-20} Esta característica faz com que este fenômeno seja amplamente utilizado em diversas áreas, como microscopia de dois fótons, terapia fotodinâmica, foto-polimerização e fabricação de dispositivos optoeletrônicos.^{10-11,13,21} Os materiais utilizados nesse tipo de aplicações são denominados multi-absorventes. Como principal característica, estes materiais apresentam uma alta absorção não linear numa grande faixa espectral, rápido tempo de resposta, alta sensibilidade ante os campos externos, etc.^{16,18,22}

Na atualidade, a pesquisa na área de óptica não linear e espectroscopia esta direcionada ao desenvolvimento e caracterização de materiais com melhores propriedades ópticas, que

possam ser utilizados nas aplicações mencionadas anteriormente. Até então, uma grande quantidade de materiais já foi estudada,^{17,22-24} dos quais os materiais orgânicos vêm se destacando devido a suas consideráveis propriedades absorptivas e emissivas, facilidade de síntese e manipulação estrutural.²⁵⁻²⁷ A origem do alto desempenho destes materiais nos fenômenos de absorção não linear está associada à diversos fatores. Principalmente, as respostas ópticas não lineares mais elevadas são reportadas em materiais orgânicos com uma extensa cadeia conjugada, acompanhada de uma alta porcentagem de elétrons π na sua estrutura molecular.^{11,28-31} Além disso, na literatura existem também outros trabalhos que demonstram que as modificações estruturais, especificamente a formação de estruturas dipolares simétricas ou não simétricas formadas através da inserção de grupos de natureza aceitadora ou doadora de elétrons, favorece o processo de deslocamento de carga, aumentando consideravelmente a resposta não linear do material.³²⁻³⁵

A imidazo[4,5-b]piridina é um composto orgânico que pertence à família dos compostos heterocíclicos nitrogenados,³⁶ principalmente explorado nas áreas da biologia e medicina. Na literatura o grupo das imidazo piridina são caracterizadas por sua alta atividade biológica, sendo utilizadas como agentes antitumorais, anticancerosos, antiinflamatórios, analgésicos, entre outros.³⁷⁻⁴² Por outro lado, as moléculas de imidazopiridina, por serem bases nitrogenadas, apresentam isosterismo com as macromoléculas de DNA e RNA, o que permite uma maior facilidade de interação entre elas.⁴³⁻⁴⁴ Especificamente, as moléculas de imidazopiridina podem atuar como ligantes intercalando-se entre as bases nitrogenadas, perturbando a estrutura de hélice e interferindo na replicação e transcrição das mesmas.^{35,45-46} Além das aplicações biológicas, a molécula de imidazo[4,5-b]piridina possui características estruturais que fazem deste composto um material promissor para ser utilizado como um material multiabsorvente. Por exemplo, por ser composta por anéis aromáticos, apresenta uma estrutura planar com alta densidade de elétrons π , que aumenta a polarizabilidade do material e facilita o processo de transferência interna de carga.^{37,47} Por outro lado, é um composto de fácil síntese, que permite realizar modificações na estrutura molecular inserindo grupos aceptadores e doadores diretamente ligados no núcleo ou *core* da estrutura principal.

Apesar disso, são escassos os estudos na literatura que exploram as propriedades espectroscópicas desse tipo de material, havendo ainda menos pesquisas que investigam e avaliam as propriedades ópticas não lineares do mesmo.⁴⁷⁻⁴⁹ Portanto, o principal objetivo deste trabalho é investigar a influência das modificações estruturais nas propriedades ópticas lineares e não lineares dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina, com o intuito de estabelecer uma

relação entre as propriedades moleculares do material com o seu desempenho no processo de absorção multifotônica. Além disso, procura-se também ampliar o conhecimento sobre as propriedades fotofísicas dessas moléculas e fomentar sua potencial aplicação como material multiabsorvente.

Neste trabalho foram caracterizadas as propriedades ópticas não lineares, especificamente a absorção de dois fótons, de um grupo de seis derivados de imidazo[4,5-b]piridina, com estruturas dipolares formadas através da inserção de grupos periféricos de natureza aceitadora e doadora de elétrons. Os dados experimentais do espectro da seção de choque de absorção por dois fótons, coletados por meio a técnica de varredura Z, foram ajustados através do modelo de soma de estados essenciais. Adicionalmente, foi realizada a caracterização das propriedades fotofísicas do material empregando distintas técnicas de espectroscopia óptica, com o objetivo de complementar o estudo das propriedades ópticas da molécula e a influência dos grupos periféricos inseridos sobre estas. Além disso, foram empregados cálculos de química quântica e análise de variáveis múltiplas para agregar informações a partir de outra perspectiva e corroborar os dados experimentais obtidos.

Na primeira parte deste trabalho, são apresentados os fundamentos teóricos sobre a interação não linear entre luz e matéria. Utiliza-se a teoria quântica da radiação na aproximação semi-clássica para desenvolver a teoria do processo de absorção de múltiplos fótons, as regras de seleção por paridade e o modelo de soma de estados essenciais. Em seguida, no Capítulo 3, são descritas todas as técnicas espectroscópicas empregadas na caracterização óptica linear e não linear dos derivados. Na primeira parte do Capítulo 4, são discutidos os resultados obtidos na caracterização das propriedades fotofísicas dos derivados. Na segunda parte, são apresentados os resultados para o espectro da seção de choque de absorção de dois fótons, o modelo de soma de estados essenciais e os modelos de análise de componentes principais das seis amostras. Por fim, no Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões obtidas ao longo deste trabalho, bem como as perspectivas e possíveis pesquisas complementares que podem ser realizadas nessa classe de materiais.

2 FUNDAMENTOS TEORICOS

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento teórico referente a interação entre fontes eletromagnéticas de alta intensidade com um meio material dielétrico, e dos efeitos gerados por essa interação. Em primeiro lugar, é importante esclarecer que o foco principal desta dissertação é a descrição semi-clássica da interação luz-matéria e dos fenômenos ópticos não lineares que são estudados neste trabalho. Porém, para uma melhor compreensão dos conceitos envolvidos, é feita uma breve descrição do modelo clássico, começando pela definição da polarização de um material e a dependência desta com a distribuição dipolar interna do meio e a intensidade do campo eletromagnético externo. Na sequência, é descrito o tratamento semi-clássico das susceptibilidades ópticas não lineares através da teoria quântica das perturbações, onde são obtidas as expressões para as probabilidades de transição entre níveis energéticos e a seção de choque de absorção de dois fótons. Por último, se apresenta o modelo fenomenológico da Soma de estados essenciais ou *Sum over essential states* (SOS), obtido a partir da expressão da seção de choque de absorção de dois fótons, considerando apenas alguns níveis de energia. Este modelo é usado para o ajuste dos dados experimentais, assim como para a obtenção de alguns dos parâmetros fotofísicos dos compostos estudados.

2.1 Interação não linear luz matéria

Quando um campo elétrico interage com um meio dielétrico, este produz uma perturbação nas distribuições dipolares das cargas dentro do material, o que ao mesmo tempo gera uma interação entre esses dipolos internos, aumentando o momento dipolar induzido e polarizando o material.^{4-5,19}

Como uma solução geral, nas equações de Maxwell num meio dielétrico é introduzido o termo do vector deslocamento elétrico (\vec{D}) o qual é definido como:

$$\vec{D}(r, t) = \epsilon_0 \vec{E}(r, t) + \vec{P}(r, t) \quad (2.1.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, $\vec{E}(r, t)$ o vector campo elétrico e $\vec{P}(r, t)$ o termo conhecido como polarização. De maneira geral, a polarização é definida como o momento dipolar induzido por unidade de volume. Quantitativamente, esta é expressa como um polinômio de baixa ordem do campo elétrico, através da relação:

$$P_j(r, t) = \sum_{k=x,y,z} \varepsilon_0 \tilde{\chi}_{jk}^{(1)} E_k(r, t) \quad (2.1.2)$$

onde $\tilde{\chi}^{(1)}$ representa a susceptibilidade elétrica de primeira ordem e os subíndices j e k representam os eixos principais. A dependência linear que enuncia a equação (2.1.2), é válida para campos elétricos com amplitudes muito menores em comparação aos campos interatômicos, que são da ordem $10^8 \frac{V}{cm}$. Para o caso em que o campo de interação é comparável aos campos interatômicos, a expressão que descreve a polarização do material é dada por:

$$P_j(r, t) = \sum_k \varepsilon_0 \tilde{\chi}_{jk}^{(1)} E_k(r, t) + \sum_{k,l} \varepsilon_0 \tilde{\chi}_{jkl}^{(2)} E_k(r, t) E_l(r, t) + \sum_{k,l,m} \varepsilon_0 \tilde{\chi}_{jklm}^{(3)} E_k(r, t) E_l(r, t) E_m(r, t) + \dots \quad (2.1.3)$$

A equação (2.1.3), descreve uma expansão em série de potência do campo aplicado, diferenciando-a da equação (2.1.2), que considera apenas o termo de ordem inferior. O primeiro termo da equação (2.1.3) corresponde à resposta linear da polarização, denotada como $P_j^{(L)}(r, t)$. Por outro lado, os termos restantes representam a polarização não linear ou $P_j^{(NL)}(r, t)$, que ocorre quando a perturbação é gerada pela interação de múltiplos campos de alta intensidade. Por fim, os termos $\tilde{\chi}_{jkl}^{(2)}$ e $\tilde{\chi}_{jklm}^{(3)}$ representam os tensores das susceptibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente.⁵⁻⁶

Para uma melhor compressão da equação (2.1.3) e dos fenômenos derivados das interações não lineares, são feitas aqui duas considerações. Primeiro, é assumido um meio homogêneo descrito por susceptibilidades ao longo de um único eixo (escalar). Por outro lado, as respostas do meio são consideradas instantâneas e de variação lenta.⁴ Dessa forma, a equação (2.1.3) fica:

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E(\omega) + \chi^{(2)} : E^2(\omega) + \chi^{(3)} .: E^3(\omega) + \dots) \quad (2.1.4)$$

onde os termos $: E^2(\omega)$ e $.: E^3(\omega)$ representam em notação de produtos contraídos (: e .:) da interação entre dois e três campos, neste caso da mesma frequência (ω). Desta forma, é possível

associar cada termo das susceptibilidades com novos efeitos ópticos não lineares gerados pelo campo. Para observar isso, assume-se uma fonte harmônica monocromática, da forma $E(k, \omega) = E_0 \cos(kz + \omega t)$ a qual é substituída na equação (2.1.4). Assim, a expressão da polarização fica:

$$P = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E_0 \cos(kz + \omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 (1 + \cos(2\omega t + kz)) + \frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \left(\frac{3}{2} \cos(\omega t + kz) + \cos(3\omega t - 3kz) \right) + \dots] \quad (2.1.5)$$

A equação (2.1.5) mostra como as susceptibilidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ estão relacionadas com termos de frequências ω , 2ω e 3ω , correspondentes aos fenômenos de efeito Kerr, geração de segundo e terceiro harmônico respectivamente. Porém, é importante ressaltar que as susceptibilidades não lineares são quantidades complexas, tal que a expressão (2.1.5) não descreve todos os efeitos não lineares do meio material. Especificamente, a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ está relacionada com a absorção não linear do material, a qual da origem a outros fenômenos não lineares.^{6,50}

O termo de frequência ω da polarização de terceira ordem na equação (2.1.5) descreve a variação do índice de refração (n) como uma resposta não linear ante um campo E . Tanto o índice de refração como o coeficiente de absorção (α) podem ser expressos em termos da sua dependência com a parte real e imaginária da susceptibilidade de terceira ordem. Especificamente as relações de n e α resultam em:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{2} [\operatorname{Re}\{\chi^{(1)}\} + \operatorname{Re}\{\chi^{(3)}\}] = n_0 + n_2 I \\ \alpha &= \frac{1}{2} [\operatorname{Im}\{\chi^{(1)}\} + \operatorname{Im}\{\chi^{(3)}\}] = \alpha_0 + \beta I \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

onde α_0 e n_0 representam o índice de refração e o coeficiente de absorção linear, respectivamente. Da mesma forma, n_2 representa o índice de refração não linear e β o coeficiente de absorção de dois fótons.

Na sequência, é possível encontrar a definição tanto das polarizações como das susceptibilidades de ordem superior em termos das frequências de transição e os campos elétricos interagentes. O modelo de Drude-Lorentz é uma das interpretações mais utilizadas para descrição de um sistema eletrônico. Este modelo descreve o sistema átomo-elétron

tratando-o como um oscilador do tipo harmônico, partido da equação clássica de movimento e agregando as forças de interação de Coulomb, atrito e força de restauração^{4-5,7} ($\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = -\frac{q}{m}(E_0 e^{-i\omega t})$). Com as soluções de estado estacionário dessa equação, é possível encontrar as expressões da polarização e a susceptibilidade de primeira ordem.

$$\vec{P}^{(1)}(t) = N \frac{q^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(1)}(t) \vec{E}(t) \quad (2.1.7)$$

$$\tilde{\chi}^{(1)}(t) = \frac{N}{\varepsilon_0} \left(\frac{q^2}{m} \right) \frac{q}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (2.1.8)$$

Do mesmo modo, com o modelo de Drude-Lorentz é possível fazer a descrição dos termos não lineares da polarização simplesmente agregando um termo perturbativo dependente do potencial, denotado como $F' = -ax^n$, e fazendo o tratamento do sistema pelo método das pequenas perturbações. Porém, embora seja possível fazer a descrição física do sistema eletrônico no regime não linear, o modelo clássico apresenta algumas falhas para o caso em que o sistema físico descreve uma situação real. Por exemplo, no modelo do oscilador, os átomos apresentam o termo de ressonância unicamente para uma frequência definida; porém, outros modelos expõem que as transições entre níveis de energia são realizadas num espectro contínuo de frequências.⁵⁰⁻⁵¹ Além disso, não pode ser esquecido que as susceptibilidades, assim como os campos interagentes, são parâmetros de natureza tensorial relacionados com a simetria interna do material, que ao mesmo tempo gera restrições na forma de como são apresentados os valores de χ^n . Por conseguinte, daqui em diante, vai ser utilizada a abordagem semi-clássica, descrita pelo modelo quântico da interação luz matéria, fazendo ênfase na absorção não linear, que representa o foco principal desta dissertação.

2.2 Descrição quântica da absorção não linear

A absorção multifotônica, é um fenômeno não linear de tipo não paramétrico ($\chi^{(n)}$ como quantidade imaginária), produzido quando um sistema atômico realiza a absorção simultânea de N fótons (≥ 2) levando a população eletrônica de um estado de baixa energia para outro de maior energia.

Até aqui os fenômenos ópticos não lineares foram descritos usando o modelo clássico da interação luz-matéria, o qual considera um meio dielétrico que interage com um campo clássico, geralmente descrito pelas equações de Maxwell.

Porém, a teoria clássica não descreve totalmente o caso em que a perturbação num sistema atômico considera a transição entre níveis de energia.^{4,52-53} A combinação da teoria clássica com a teoria quântica da radiação fornece um formalismo matemático mais adequado para a descrição qualitativa e quantitativa do fenômeno da absorção não linear. Além disso, as soluções obtidas por este método mostram a dependência das susceptibilidades não lineares com a distribuição eletrônica interna do material (simetria do meio) e com outros parâmetros como o momento dipolar de transição e os momentos de dipolo permanente.⁵²⁻⁵³

Portanto, seja agora um sistema descrito por uma função de onda bem comportada $\psi(r, t)$, a qual segue a equação de Schrödinger dependente do tempo.

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r, t) \rightarrow i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) \psi(r, t) \quad (2.2.1)$$

onde i e \hbar são o número imaginário e a constante reduzida de Planck, respectivamente. Por outro lado, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ representa o hamiltoniano do sistema, sendo $\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V_0$ o hamiltoniano do sistema livre e $V(t)$ o potencial perturbativo. No modelo semi-clássico a transição entre estados eletrônicos vai ser descrita em termos dos autovalores do hamiltoniano do sistema (\hat{H}) e das probabilidades de transição entre os estados permitidos, que resultam da solução da equação (2.2.1). Para isso, assume-se uma solução para $\psi(r, t)$ da forma

$$\psi(r, t) = \sum_l a_l(t) u_l(r) e^{-i\omega_l t} \quad (2.2.2)$$

A equação (2.2.2) é uma expansão em série de potência, com a parte espacial e temporal como um conjunto de funções base, onde, $u_l(r)$ representa a parte espacial (solução estacionária do autoestado de energia l) e a_l representa o coeficiente de probabilidade. Especificamente o módulo ao quadrado deste parâmetro, representa a probabilidade de o átomo se encontrar naquele autoestado.

Substituindo a equação (2.2.2) na equação de Schrödinger (2.2.1), é obtida a expressão:

$$i\hbar \sum_l \frac{\partial}{\partial t} (a_l(t) e^{-i\omega_l t}) u_l(r) = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) \sum_l a_l(t) u_l(r) e^{-i\omega_l t} \quad (2.2.3)$$

Derivando com respeito ao tempo e desenvolvendo os termos da equação (2.2.3) temos

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_l \dot{a}_l(t) u_l(r) e^{-i\omega_l t} + i\hbar \sum_l a_l(t) u_l(r) (-i\omega_l) e^{-i\omega_l t} = \\ \sum_l a_l(t) \hat{H}_0 u_l(r) e^{-i\omega_l t} + \sum_l a_l(t) \hat{V}(t) u_l(r) e^{-i\omega_l t} \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

onde o ponto representa a derivada temporal do termo de amplitude de probabilidade. Por outro lado, o segundo e terceiro termos da equação (2.2.4) são equivalentes uma vez que a parte espacial da função de onda ($u_l(r)$) satisfaz a equação de auto-estados, ou seja $\hat{H}_0 u_l(r) = E_l u_l(r)$, ao mesmo tempo que $E_l u_l(r) = \hbar\omega_l u_l(r)$. Sendo assim, a equação (2.2.4) resulta em:

$$i\hbar \sum_l \dot{a}_l(t) u_l(r) e^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l(t) V(t) u_l(r) e^{-i\omega_l t} \quad (2.2.5)$$

Dado que, o objetivo principal da solução é encontrar a amplitude de probabilidade num estado de energia específico, se faz necessário eliminar o termo da somatória. Para isso, aplique-se a condição de ortonormalidade, a qual estabelece que $\int_R u_m^*(r) u_l(r) d^3\vec{r} = \int_R \langle \psi_m(r) | \psi_l(r) \rangle d^3\vec{r} = \delta_{ml}$. Com isso, a equação (2.2.5) fica:

$$\dot{a}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l(t) V_{ml}(t) e^{i\omega_{ml} t} \quad (2.2.6)$$

com $V_{ml} = \langle u_m | V(t) | u_l \rangle = \int u_m^* V(t) u_l d^3\vec{r}$ sendo o hamiltoniano de interação, dessa vez envolvendo a transição entre dois estados m e l .

A equação (2.2.6) não apresenta uma solução exata. Portanto, para encontrar as soluções dos coeficientes $a_m(t)$ é necessário tratar o hamiltoniano de interação através da teoria quântica das perturbações.^{7,50,54} Para isso, introduz-se o parâmetro de expansão λ na equação (2.2.6), substituindo o potencial V_{ml} por λV_{ml} e expandindo as amplitudes $a_m(t)$ tal que

$$a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t) + \lambda^2 a_m^{(2)}(t) \dots \quad (2.2.7)$$

Com esta representação, é possível associar cada termo da expansão $a_m^{(n)}(t)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) com a probabilidade de o sistema fazer a transição até um estado eletrônico m , por meio da absorção de um, dois ou n fótons ($P^{(n)} = |a^{(n)}(t)|^2$). Dessa forma, substituindo a equação (2.2.7) na equação (2.2.6) e igualando as potências de λ , é possível escrever a relação:

$$\dot{a}_m^{(n)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(n-1)}(t) V_{ml}(t) e^{i\omega_{ml}t} \quad (2.2.8)$$

A equação (2.2.8) mostra que para conhecer cada termo da ordem n é preciso saber o estado do sistema na ordem anterior $n - 1$. Por exemplo, para a absorção por um fóton (A1F) é preciso conhecer o estado do átomo no estado base ($n = 0$). Seguindo essa regra, para conhecer como é dado o processo da absorção de dois fótons (A2F) é preciso desenvolver primeiro a A1F.^{4,51-52}

2.3 Absorção de dois fótons

Considere-se um sistema perturbado que se encontra inicialmente num estado de ordem zero ou estado base $l = g$, o qual atinge um estado de maior energia $m \neq g$ através da absorção por um fóton ($n = 1$). Com isso, o termo para $t = 0$ que está associado à amplitude de probabilidade em ausência do campo interagente $a_l^{(0)}$, será zero para todo estado diferente ao estado base ($l \neq g$). Dessa forma, a equação (2.2.8) para a A1F, resulta em:

$$\dot{a}_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} V_{ml}(t) e^{i\omega_{ml}t} \quad (2.3.1)$$

Por outro lado, o potencial V_{ml} pode ser reescrito em termos do campo de interação ($E(r, t)$) e o momento dipolar ($\hat{\mu}$), através da expressão:⁵¹⁻⁵²

$$V_{ml}(t) = -\mu_{ml} E(r, t) = -\mu_{ml} (E(r) e^{-i(\omega t - k \cdot r)} + E(r)^* e^{i(\omega t - k \cdot r)}) \quad (2.3.2)$$

com $E(r)$ sendo a amplitude do campo, ω a frequência do campo e k o vetor de onda. Por último, o termo $\mu_{ml} = \int u_m^*(r) \mu u_l(r) d^3\vec{r} = \int \psi_m^* \mu \psi_l d^3\vec{r}$, representa o momento de dipolo de transição entre os estados m e l . Não obstante, para simplificar os cálculos das amplitudes devem ser introduzidas algumas considerações com respeito ao potencial V_{ml} . Primeiramente, é usada a aproximação de dipolo, a qual estabelece que o comprimento de onda da luz é muito

maior que o tamanho do átomo;^{4-5,55} desse modo o termo de propagação $e^{i(k.r)} \approx 1$. Por outro lado, tem que se considerar que o termo $\dot{a}_m^{(1)}(t)$ não é uma quantidade única, devido a existência de uma distribuição de α estados acessíveis por um fóton. Com isso, a equação (2.3.1) é reescrita como:

$$\dot{a}_\alpha^{(1)}(t) = -\frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha g} [E(r)e^{i(\omega_{\alpha g}-\omega)t} + E^*(r)e^{i(\omega_{\alpha g}+\omega)t}] \quad (2.3.3)$$

Agora, integrando a equação (2.3.3) com respeito ao tempo obtemos:

$$\begin{aligned} a_\alpha^{(1)}(t) &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha g} \int_0^t [E(r)e^{i(\omega_{\alpha g}-\omega)t} + E^*(r)e^{i(\omega_{\alpha g}+\omega)t}] dt = \\ &= \frac{\mu_{\alpha g} E(r)}{\hbar(\omega_{\alpha g} - \omega)} [e^{i(\omega_{\alpha g}-\omega)t} - 1] + \frac{\mu_{\alpha g} E^*(r)}{\hbar(\omega_{\alpha g} + \omega)} [e^{i(\omega_{\alpha g}+\omega)t} - 1] \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Na expressão (2.3.4) observa-se um fenômeno de dupla ressonância para quando a adição ou subtração da frequência de transição com a frequência do campo externo é nula ($\omega_{\alpha g} \pm \omega = 0$). No entanto, deve-se lembrar que a frequência de transição $\omega_{\alpha g}$ é definida como $\omega_{\alpha g} = \omega_{\alpha} - \omega_g$. Portanto, para um estado final com energia $E_f = \hbar\omega_{\alpha}$ definida, as duas condições não podem ser satisfeitas ao mesmo tempo. Em vez disso, cada termo estará associado a um fenômeno específico.⁵²⁻⁵³ A condição $(\omega_{\alpha g} - \omega)$ é satisfeita para o caso em que o estado final é mais energético do que o estado inicial ($E_f = \hbar\omega_g + \hbar\omega$), o que é equivalente ao processo de absorção não linear. Por outro lado, a segunda condição $\omega_{\alpha g} \mp \omega$, implica um estado final com uma energia menor do que o estado atômico inicial ($E_f = \hbar\omega_g \mp \hbar\omega$), ou dito em outras palavras, um sistema atômico que está inicialmente excitado. Esse processo é conhecido como emissão estimulada, que não é o interesse principal deste trabalho, portanto, o segundo termo da equação (2.3.4) é desconsiderado.

Como resultado da integral é obtida a expressão:

$$a_\alpha^{(1)}(t) = \frac{\mu_{\alpha g} E(r)}{\hbar(\omega_{\alpha g} - \omega)} (e^{i(\omega_{\alpha g}-\omega)t} - 1) \quad (2.3.5)$$

com o módulo quadrado a probabilidade de A1F, sendo expresso como:

$$P_{A1F} = \left| a_{\alpha}^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{|\mu_{\alpha g} E(r)|^2}{\hbar} \left| \frac{e^{i(\omega_{\alpha g} - \omega)t} - 1}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \quad (2.3.6)$$

Com os resultados de (2.3.5) e (2.3.6), é possível continuar com a determinação da amplitude de probabilidade de transição por A2F e a seção de choque de A2F. Portanto, aplica-se novamente a expressão (2.2.8) para o caso $n = 2$, o que nos leva a

$$\dot{a}_{\beta}^{(2)}(t) = -\frac{1}{i\hbar} \sum_{\beta, \alpha} a_{\alpha}^{(1)}(t) V_{\beta\alpha}(t) e^{i\omega_{\beta\alpha}t} \quad (2.3.7)$$

Agora, contrário à absorção por um fóton, onde é considerada unicamente a transição desde o estado fundamental (g) até uma distribuição de estados α , a A2F envolve a participação de um estado virtual ou intermédio antes do elétron atingir um estado excitado maior, assim como é mostrado na Figura 1. Ressalta-se que a equação (2.3.7) se refere à amplitude de probabilidade da absorção de dois fótons, a qual também está relacionada com o coeficiente $a_{\alpha}^{(1)}(t)$. Portanto, além de considerar a possibilidade de o sistema atingir um estado eletrônico β pela absorção de dois fótons, sejam eles de igual ou distinta frequência (conforme mostrado na Figura 1), é necessário também considerar a probabilidade de um estado eletrônico α ser atingido pela absorção de um ou dois fótons.

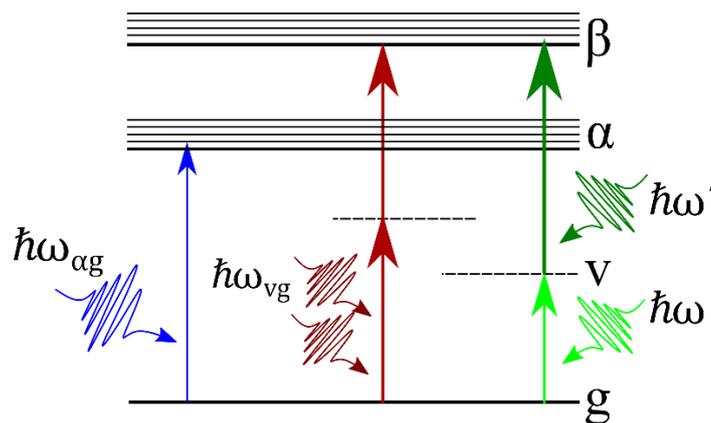


Figura 1- Diagrama de níveis de energia para os processos de absorção por um fóton (linha azul), dois fótons degenerado (linhas vermelhas) e não degenerado (linhas verdes)

Fonte: Elaborada pelo autor

Sendo assim, a somatória é realizada sobre todos os estados acessíveis por um e por dois fótons (α e β respectivamente). Por tanto, substitua-se o termo $a_{\alpha}^{(1)}(t)$ na equação (2.3.7) e considere-se novamente a definição clássica de campo e a aproximação de dipolo. Com isso, é obtida a expressão:

$$\dot{a}_\beta^{(2)}(t) = -\frac{1}{i\hbar} \sum_{\beta,\alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}E^2(r)}{\hbar(\omega_{\alpha g} - \omega)} (e^{i(\omega_{\alpha g}-\omega)t} - 1)[e^{i(\omega_{\beta\alpha}-\omega)t} + c.c.] \quad (2.3.8)$$

Excluindo o termo correspondente à emissão estimulada (segundo termo do campo) e operando os termos exponenciais, se tem:

$$\dot{a}_\beta^{(2)}(t) = -\frac{1}{i\hbar^2} \sum_{\beta,\alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} (e^{i(\omega_{\beta g}-2\omega)t} - e^{i(\omega_{\beta\alpha}-\omega)t}) \quad (2.3.9)$$

sendo $\omega_{\beta g}$ o resultado da subtração $\omega_{\beta\alpha} - \omega_{\alpha g} = (\omega_\beta - \omega_\alpha) - (\omega_\alpha - \omega_g)$. Por outro lado, o segundo termo da equação (2.3.9) está relacionado com o fenômeno conhecido como absorção transiente. Portanto, não é necessária sua consideração no cálculo da probabilidade da A2F. Sendo assim, a expressão anterior resulta em:

$$\dot{a}_\beta^{(2)}(t) = -\frac{1}{i\hbar^2} \sum_{\beta,\alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} (e^{i(\omega_{\beta g}-2\omega)t}) \quad (2.3.10)$$

Integrando (2.3.10) com respeito ao tempo temos:

$$a_\beta^{(2)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta,\alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)(\omega_{\beta g} - 2\omega)} (e^{i(\omega_{\beta g}-2\omega)t} - 1) \quad (2.3.11)$$

Quadrando a expressão (2.3.11) é obtida a probabilidade de A2F, que resulta em:

$$P_\beta^{(2)} = P_{A2F} = |a_\beta^{(2)}(t)|^2 = \left| \sum_{\beta,\alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \left| \frac{(e^{i(\omega_{\beta g}-2\omega)t} - 1)}{(\omega_{\beta g} - 2\omega)} \right|^2 \quad (2.3.12)$$

A equação (2.3.12) também pode ser reescrita como:

$$P_{A2F} = \left| \sum_{\beta,\alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \frac{4\text{sen}^2[(\omega_{\beta g} - 2\omega)t/2]}{(\omega_{\beta g} - 2\omega)^2} \quad (2.3.13)$$

A equação (2.3.13) representa a probabilidade de um sistema atômico fazer a transição até um estado de maior energia devido a absorção simultânea de dois fótons. Porém, esta equação não descreve fisicamente como se dá o processo de A2F, pelo que se faz necessário continuar com o tratamento dessa expressão.

Primeiramente, é possível observar que a P_{A2F} contém um termo de caráter temporal junto com um termo ressonante. Portanto, mesmo que o processo de A2F seja quase instantâneo é necessário conhecer o estado do sistema após a transição ter acontecido ($t \rightarrow \infty$). Para isso, aplica-se o limite em (2.3.13) para um tempo muito maior do que o tempo de transição.

$$P_{A2F} = \left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g} E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{4 \text{sen}^2[(\omega_{\beta g} - 2\omega)t/2]}{(\omega_{\beta g} - 2\omega)^2} \right) =$$

$$\left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g} E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t^2 \text{sen}^2(x)}{x^2} \quad (2.3.14)$$

onde foi feito a troca de variável $x = (\omega_{\beta g} - 2\omega)t/2$. Ao analisar o limite, pode-se observar que a função avaliada é zero para todo termo, exceto para quando a frequência dos níveis eletrônicos ($\omega_{\beta g}$) se encontra em ressonância com o dobro da frequência do campo incidente (2ω), sendo possível expressar o limite como uma função delta de Dirac, explicitamente:

$$P_{A2F} = \left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g} E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 2\pi t \delta(\omega_{\beta g} - 2\omega) \quad (2.3.15)$$

Por outro lado, em termos de análise de transição é preferível rescrever a equação (2.3.15) em termos das taxas de transição (W) e das populações promovidas entre os diferentes estados (N). Para isso, é usada a relação:

$$W_{\beta g}^{(2)}(t) = \frac{d}{dt} \left[\frac{N_{\beta}(t)}{N_g(t)} \right] = \frac{d}{dt} \left[\frac{N_g(t) * P_{\beta}^{(2)}}{N_g(t)} \right] \quad (2.3.16)$$

Dessa forma:

$$W_{\beta g}^{(2)}(t) = \left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g} E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 2\pi \delta(\omega_{\beta g} - 2\omega) \quad (2.3.17)$$

Em condições físicas reais, a taxa de transição não pode ser estritamente representada por uma função delta Dirac. Isso devido a que a frequência de transição $\omega_{\beta g}$, na realidade, é descrita por uma distribuição contínua de frequências, todas correspondentes a um mesmo estado eletrônico (definição que provém da teoria de bandas).⁴⁻⁶ Por esse motivo, é introduzido um parâmetro conhecido como largura de linha de estados eletrônicos ou $\rho_{\beta}(\omega_{fi})$, que representa a possibilidade de a transição eletrônica ocorrer para um espectro de frequências agrupadas. Dessa forma, a equação (2.3.17) fica:

$$W_{\beta g}^{(2)}(t) = 2\pi \left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g} E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \delta(\omega_{\beta g} - 2\omega) \rho_{\beta}(\omega_{fg}) \quad (2.3.18)$$

Integrando-se sobre todo o espectro permitido de frequências, temos que:

$$\begin{aligned} W_{\beta g}^{(2)}(t) &= 2\pi \left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g} E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \int_0^{\infty} \delta(\omega_{\beta g} - 2\omega) \rho_{\beta}(\omega_{fg}) d\omega_{fg} = \\ &2\pi \left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g} E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \rho_{\beta}(2\omega) \end{aligned} \quad (2.3.19)$$

Por fim, é possível encontrar a seção de choque de A2F ($\sigma_{\beta}^{(2)}$) por meio da relação:

$$W_{\beta g}^{(2)}(t) = \sigma_{\beta}^{(2)} I^2 = \frac{\sigma_{\beta}^{(2)} \Phi^2}{2} \quad (2.3.20)$$

onde $I = 2n\varepsilon_0 c |E|^2$ representa a intensidade do laser e $\Phi = \frac{n\varepsilon_0 c |E|^2}{2\hbar\omega}$ o fluxo médio de fótons.

Aplicando (2.3.20), a seção de choque por A2F resulta em:

$$\sigma_{\beta}^{(2)} = \frac{\omega^2 \pi}{(n\hbar\epsilon_0 c)^2} \left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g}}{(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right|^2 \rho_{\beta}(2\omega) \quad (2.3.21)$$

Observe-se que a seção de choque apresenta uma inconsistência para quando a frequência de transição se encontra em ressonância com a frequência do campo incidente ($\omega_{\alpha g} = \omega$). Para evitar a indeterminação da função $\sigma_{\beta}^{(2)}$, é incluído um fator de correção Γ , conhecido como fator de amortecimento, que agrega um termo complexo na relação das frequências. Além disso, como fator adicional é incluído o efeito da interação do material com o solvente, através do fator de campo local ou fator de Onsager ($L = \frac{3n^2}{2n^2+1}$, sendo n o índice de refração do solvente). Em resumo, a expressão final da seção de choque de A2F fica:

$$\sigma_{\beta}^{(2)} = \frac{\omega^2 \pi}{(n\hbar\epsilon_0 c)^2} L^4 \left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g} E^2(r)}{(\omega_{\alpha g} - \omega) + i\Gamma_{\alpha g}} \right|^2 \rho_{\beta}(2\omega) \quad (2.3.22)$$

2.4 Regras de Seleção.

Como foi dito na seção anterior, na aproximação de dipolo a taxa de transição assim como a seção de choque por A2F ($W_{\beta g}^{(2)}(t)$ e $\sigma_{\beta}^{(2)}$ respectivamente), são governadas pelos termos de momentos de dipolo de transição entre estados ($\mu_{\beta\alpha}$ e $\mu_{\alpha g}$).⁵⁶ Por outro lado, lembre-se que independente do tratamento, seja clássico ou quântico, essas quantidades são de natureza tensorial.

Na absorção não-linear, as regras de seleção estabelecem como são dados os acoplamentos entre os momentos angulares dos estados eletrônicos, que são acessados via a absorção de N fótons. Mais exatamente, estas definem para que casos as transições entre estados eletrônicos são permitidas ou não.¹⁹ Para entender como são definidas estas regras, parte-se da definição do momento dipolar de transição usada anteriormente.

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^*(r) \mu \psi_i(r) d^3\vec{r} = -q \int \psi_f^*(r) \vec{r} \psi_i(r) d^3\vec{r} \quad (2.4.1)$$

O comportamento desta equação é regido pela simetria da função de onda $\psi_i(r) = |i\rangle$, bem como pela simetria estrutural do meio material. Especificamente, as funções de onda podem apresentar simetrias do tipo *gerade* ou *ungerade*, que satisfazem as relações:

$$\psi_g(r) = \psi_g(-r) \quad (2.4.2)$$

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

Por outro lado, os meios materiais podem ser divididos em centrossimétricos ou não centrossimétricos em função da existência ou carência de uma simetria na distribuição eletrônica dos mesmos. Particularmente, para um material centrossimétrico as funções de onda dos diferentes estados apresentam uma simetria bem definida, diferentemente dos materiais não centrossimétricos onde essa paridade não é especificada.^{19,50,57-58}

Portanto, para uma molécula centrossimétrica a A1F será permitida unicamente no caso em que a paridade do estado excitado seja contrária a paridade do estado fundamental, ou seja, transições de tipo *gerade*→*ungerade* e *ungerade*→*gerade*. Isso pois, na aproximação de dipolo, não são permitidas as transições entre estados eletrônicos da mesma paridade.⁵⁸⁻⁵⁹ Por outro lado, como expresso na equação (2.3.22), a A2F indica que para a população eletrônica atingir um estado eletrônico β , primeiro é feita uma transição do estado fundamental para um estado virtual do sistema (Figura 1). Por conseguinte, o acoplamento entre os momentos dipolares e as condições de paridade das funções de onda diferem das estabelecidas para a A1F. Por exemplo, para um estado intermédio de igual paridade que os estados fundamental ou excitado, o termo dipolar correspondente $\langle f|\mu|i\rangle$ é zero. Porém, se a paridade do estado intermédio for diferente dos estados fundamental e excitado, os dois termos dipolares $\mu_{\beta\alpha}\mu_{\alpha g}$ da equação (2.3.22) seriam não nulos, dando como resultado uma transição permitida entre estados $g \rightarrow \beta$ de mesma paridade. Em conclusão, para moléculas com simetria estrutural ou de carga, as regras de seleção para a absorção por um e dois fótons são contrárias, pelo que estados acessíveis por A1F são não permitidos por A2F e vice-versa. Já no caso de a molécula ser não centrossimétrica, é estabelecido que as regras de seleção não são estritamente aplicadas, dado que, a simetria não é estritamente definida para este tipo de molécula.

2.5 Modelo de Soma de estados essenciais

Como já foi mencionado, a intensidade do processo de absorção (seções de choque) e a transição entre estados eletrônicos é descrita em termos dos momentos de dipolo de transição, frequências e larguras de linha.

A expansão da equação (2.3.22) dá origem ao modelo de soma de estados essenciais ou *Sum Over essential States* (SOS),⁶⁰ o qual é uma das abordagens teóricas majoritariamente utilizadas para o modelamento dos espectros de absorção não lineares. Em segundo lugar, o SOS permite uma melhor interpretação dos resultados experimentais, além de fornecer outros parâmetros relacionados à estrutura eletrônica do material. Embora a equação (2.3.22) inclua todos os estados eletrônicos acessíveis, o SOS é aplicado apenas aos primeiros níveis de energia. Isso ocorre porque, em um contexto real, é difícil obter os parâmetros experimentais por meio de medidas diretas. Além disso, para moléculas orgânicas, a contribuição desses níveis de energia mais altos é consideravelmente baixa.¹⁶

É importante ressaltar que, assim como as regras de seleção discutidas na seção anterior, o modelo de soma de estados essenciais pode variar dependendo do tipo de simetria do meio. Portanto, inicialmente será considerado uma molécula não centrossimétrica com três níveis de energia, chamados de g , α e β . Esses níveis representam o estado fundamental, o primeiro estado excitado e o segundo estado excitado, respectivamente.

Rescrevendo a equação (2.3.22) no sistema CGS ($1/\epsilon_0 = 4\pi$), obtemos:

$$\sigma_{\beta}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5}{(n\hbar c)^2} \omega^2 L^4 \left| \sum_{\beta, \alpha} \frac{\mu_{\beta\alpha} \mu_{\alpha g}}{(\omega_{\alpha g} - \omega) + i\Gamma_{\alpha g}(\omega)} \right|^2 \rho_{\beta}(2\omega) \quad (2.5.1)$$

Para um sistema de três níveis de energia, os índices α e β podem assumir valores de 0, 1 e 2. Para moléculas não centrossimétricas os termos de momentos de dipolo permanente do estado fundamental e excitado são não nulos ($\mu_{gg} = \mu_{ee} \neq 0$).⁶¹⁻⁶² Além disso, todos os estados excitados são igualmente acessíveis pela absorção de um e dois fótons. A Figura 2 esquematiza as transições eletrônicas permitidas para um sistema eletrônico com três níveis energéticos, formado por um estado fundamental, um primeiro e um segundo estado excitado ($|0\rangle$, $|1\rangle$ e $|2\rangle$ respectivamente).

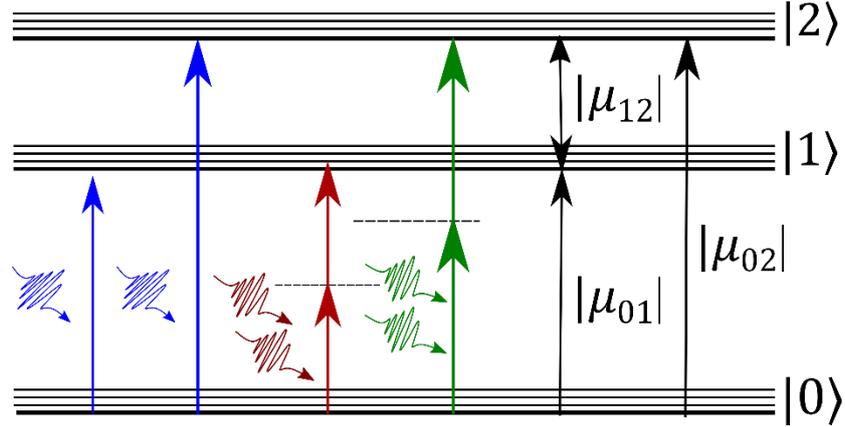


Figura 2 - Diagrama de energia para um sistema eletrônico de três níveis de energia, acessíveis pela absorção de um e dois fótons

Fonte: Adaptada de VIVAS *et al.* ⁶⁷

Considerando o anterior, a somatória em (2.5.1) pode ser expandida para um valor fixo de β e avançando para cada valor de α ; sendo assim, a seção de choque de dois fótons pode ser expressa como

$$\sigma_{A2F(2\omega)}^{(2)} = \sigma_{10}^{(2)} + \sigma_{20}^{(2)} \quad (2.5.2)$$

Resolvendo cada termo de (2.5.1), podemos obter as seguintes equações

$$\sigma_{10}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5}{(n\hbar c)^2} \omega^2 L^4 \left[\left| \frac{\mu_{10}\mu_{00}}{-\omega} + \frac{\mu_{11}\mu_{10}}{(\omega_{10} - \omega) + i\Gamma_{10}(\omega)} \right|^2 \right] \rho_1(2\omega) \quad (2.5.3)$$

$$\sigma_{20}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5}{(n\hbar c)^2} \omega^2 L^4 \left[\left| \frac{\mu_{20}\mu_{00}}{-\omega} + \frac{\mu_{21}\mu_{10}}{(\omega_{10} - \omega) + i\Gamma_{10}(\omega)} + \frac{\mu_{22}\mu_{20}}{(\omega_{20} - \omega) + i\Gamma_{20}} \right|^2 \right] \rho_2(2\omega) \quad (2.5.4)$$

Para simplificar as equações (2.5.3) e (2.5.4)(2.5.6) deve-se lembrar que, desde o princípio, o desenvolvimento teórico foi feito para uma única frequência do campo eletromagnético interagente (processo degenerado). Portanto, a frequência de ressonância $\omega_{\beta g}$, para qualquer estado final β , vai ser igual à frequência 2ω . Por outro lado, a diferença de frequências é muito maior do que a correção da ressonância ($i\Gamma_{fi}$), o que indica que os termos $\omega_{10} - \omega = \omega_{20} - \omega \rightarrow 2\omega - \omega = \omega$. Deste modo, a equação (2.5.2) junto com as expressões (2.5.3) e (2.5.4) pode ser escrita na forma:

$$\sigma_{A2F(2\omega)}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5}{(n\hbar c)^2} \omega^2 L^4 \left[\left| \frac{\mu_{11}\mu_{10}}{\omega} - \frac{\mu_{10}\mu_{00}}{\omega} \right|^2 \rho_1(2\omega) + \left| \frac{\mu_{21}\mu_{10}}{(\omega_{10} - \omega) + i\Gamma_{10}(\omega)} - \frac{\mu_{20}\mu_{00}}{\omega} + \frac{\mu_{22}\mu_{20}}{\omega} \right|^2 \rho_2(2\omega) \right] \quad (2.5.5)$$

Reorganizando estas equações temos:

$$\sigma_{A2F(2\omega)}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5}{(n\hbar c)^2} \omega^2 L^4 \left[\left| \frac{\mu_{10}(\mu_{11} - \mu_{00})}{\omega} \right|^2 \rho_1(2\omega) + \left| \frac{\mu_{21}\mu_{10}}{(\omega_{10} - \omega) + i\Gamma_{10}(\omega)} + \frac{\mu_{20}(\mu_{22} - \mu_{00})}{\omega} \right|^2 \rho_2(2\omega) \right] \quad (2.5.6)$$

$$\sigma_{A2F(2\omega)}^{(2)} = 2 \frac{(2\pi)^5}{(n\hbar c)^2} \omega^2 L^4 \left[\left| \frac{\mu_{01}\Delta\mu_{01}}{\omega} \right|^2 \rho_1(2\omega) + \left| \frac{\mu_{12}\mu_{01}}{(\omega_{10} - \omega) + i\Gamma_{10}(\omega)} + \frac{\mu_{02}\Delta\mu_{02}}{\omega} \right|^2 \rho_2(2\omega) \right] \quad (2.5.7)$$

onde $\Delta\mu_{01}$ e $\Delta\mu_{02}$, representam a diferença entre os momentos de dipolo permanente entre os estados excitados e o estado fundamental ($\mu_{11} - \mu_{00}$ e $\mu_{22} - \mu_{00}$ respectivamente).⁶¹⁻⁶³

Finalmente, aplicando o módulo quadrado na equação (2.5.7) temos:

$$\sigma_{A2F(2\omega)}^{(2)} = \frac{2}{5} \frac{(2\pi)^5}{(n\hbar c)^2} \omega^2 L^4 \left\{ \left[\frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{01}|^2}{(\omega_{01} - \omega)^2 + \Gamma_{01}^2(\omega)} + \frac{|\mu_{02}|^2 |\Delta\mu_{02}|^2}{\omega^2} + \frac{2|\mu_{01}||\mu_{12}||\mu_{01}||\Delta\mu_{02}|}{\omega[(\omega_{01} - \omega)^2 + \Gamma_{01}^2(\omega)]} \right] \rho_2(2\omega) + \frac{|\mu_{01}|^2 |\Delta\mu_{01}|^2}{\omega^2} \rho_1(2\omega) \right\} \quad (2.5.8)$$

Por último, na equação (2.5.8) foi incluído o fator de correção 1/5 considerando momentos de dipolo paralelos, levando em conta a dependência da seção de choque com a polarização da fonte de luz e dos momentos de dipolo do material. O primeiro termo da equação (2.5.8) faz referência a uma transição até um segundo estado excitado com um estado intermédio real. Por outro lado, o segundo e último termos correspondem a transições até um estado excitado com estados intermédios virtuais, com mudança no momento de dipolo permanente entres os estados. Finalmente, o terceiro termo é conhecido como termo de

interferência entre o primeiro e segundo estado excitado. Com a equação anterior é possível fazer o modelamento teórico dos dados experimentais do espectro de absorção de dois fótons para uma molécula não centrossimétrica.

Para o caso em que a molécula apresenta simetria de inversão (centrossimétrica), os momentos de dipolo permanente estáticos dos estados excitados e fundamental são iguais a zero (μ_{11}, μ_{22} e μ_{00} respectivamente).^{19,50,56} Portanto, para uma molécula centrossimétrica simplesmente devem ser excluídos os termos de diferença de momento de dipolo permanente da equação (2.5.8).

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Parte do atual desenvolvimento das aplicações em óptica não linear está ligado à diversidade e eficiência dos materiais com absorção ativa de múltiplos fótons. Nos últimos anos, o esforço da ciência e engenharia de materiais tem sido orientado pela busca de materiais que possuam características que aumentem seu desempenho nos processos ópticos não lineares, tais como, alto limiar de dano, tempo de resposta rápido, alta transparência óptica, facilidade de fabricação, entre outras.^{26,64–66}

Entre as duas famílias principais de moléculas existentes (orgânicos e inorgânicos), os compostos de natureza orgânica apresentam vantagens consideráveis frente aos outros tipos de materiais.^{31,54} Uma das principais vantagens deste tipo de compostos se encontra na facilidade de síntese, o que torna possível manipular e alterar a sua estrutura eletrônica, sendo possível agregar grupos funcionais de distintas naturezas, que deformam a nuvem eletrônica do material aumentando a polarizabilidade (momento dipolar induzido) e, conseqüentemente, a não linearidade do mesmo. Na primeira parte deste capítulo, são introduzidos os principais processos e fenômenos que aumentam a não linearidade dos compostos orgânicos, como uma justificativa para a escolha dos materiais estudados neste trabalho. Na sequência, são enunciadas as diferentes técnicas espectroscópicas usadas para caracterizar as propriedades ópticas lineares e não lineares dos mesmos.

3.1 Deslocalização e conjugação eletrônica

Um sistema orgânico é constituído principalmente por dois tipos de ligações, conhecidas como ligações σ e π . É possível definir a ligação σ como aquela que é formada ao longo do eixo internuclear, normalmente pelos orbitais atômicos s . Por outro lado, as ligações do tipo π são aquelas encontradas fora do eixo interatômico principal, comumente formadas por orbitais paralelos p . Além disso, os compostos carbonados podem apresentar a formação de ligações do tipo sigma entre orbitais moleculares misturados ou híbridos. Este tipo de orbitais híbridos (sp , sp^2 , sp^3 , etc) são formados por meio da superposição entre orbitais atômicos que possuem elétrons livres de valência.

Para entender este fenômeno, considere o átomo de carbono no estado fundamental, com a configuração eletrônica da forma $1s^2 2s^2 2p^2$ mostrada na Figura 3, com dois elétrons alinhados no orbital $1s$ e $2s$ e dois elétrons sem par no orbital $2p$. Quando o átomo de carbono

é excitado por alguma fonte externa, um dos elétrons do orbital atômico $2s$ é excitado até um dos orbitais p , criando orbitais híbridos sp , sp^2 ou sp^3 , dependendo da natureza o tipo de ligação (tripla, dupla ou simples respectivamente). Na Figura 3a) é apresentada a formação dos orbitais híbridos sp^2 partindo dos orbitais atômicos. Entretanto a Figura 3b), mostra as ligações numa molécula de etileno CH_4 com uma hibridação do mesmo tipo (sp^2).

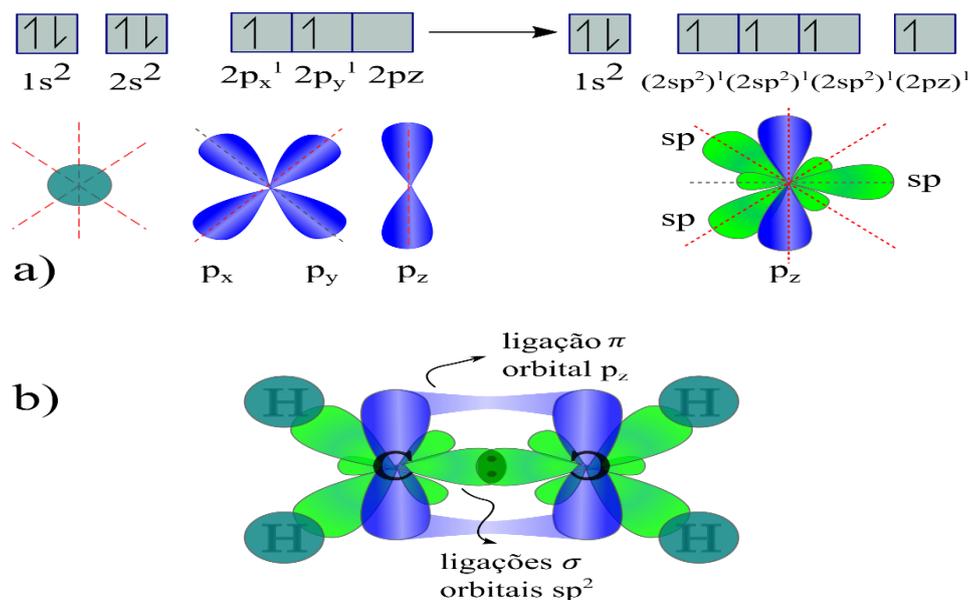


Figura 3- a) Distribuição eletrônica com hibridação sp^2 e b) representação das ligações numa molécula de etileno.

Fonte: Elaborada pelo autor

Diferentemente dos elétrons das ligações σ , nas ligações do tipo π os elétrons se encontram debilmente ligados ao núcleo atômico, o que torna essas moléculas altamente polarizáveis. Além disso, uma molécula com uma alta densidade de elétrons π , que apresente uma alternância contínua entre ligações simples e duplas ou triplas (sistema π –conjugado) terá uma maior sensibilidade aos campos ópticos externos, aumentando a deslocalização eletrônica. Este último é um fenômeno no qual os elétrons menos fortemente ligados ao átomo podem se distribuir e movimentar ao longo de toda a nuvem eletrônica do material.

A presença de ligações entre orbitais paralelos, como ligações duplas e triplas, em um sistema molecular conjugado desempenha um papel fundamental no comportamento da molécula quando excitada por um campo elétrico. Isso ocorre porque quanto mais conjugada a molécula, maior é a facilidade nos processos de polarização e absorção do material. Essa maior

conjugação também resulta em maiores susceptibilidades elétricas, o que, por sua vez, aumenta a intensidade dos fenômenos ópticos não lineares.^{19,64,67}

3.2 Grupos aceitadores e doadores de elétrons

Além da estrutura eletrônica do material, existem outros fatores moleculares que melhoram o potencial do cromóforo como material absorvente. Ao longo do tempo vem sendo estudadas diversas técnicas de desenho e engenharia molecular, que exploram a relação entre as propriedades fotofísicas do material com as modificações estruturais do mesmo.^{35,68-70} Por exemplo, como foi visto na seção 2.3, a absorção de múltiplos fótons está relacionada com o momento de dipolo de transição e o momento de dipolo permanente dos diferentes estados, quantidades que ao mesmo tempo se relacionam com a transferência de carga interna no material.⁷¹⁻⁷³ A movimentação eletrônica e a absorção não linear do material apresentam uma melhora num sistema conjugado com a presença de radicais de distintas eletronegatividades, que agem como grupos doadores ou retiradores de elétrons.^{35,47-48,51} As estruturas que apresentam a combinação deste tipo de substituintes são nomeadas em função do tipo de configuração, como simétricas ou assimétricas (tipo I e tipo II respectivamente), e em função da dimensão da estrutura, como dipolar, quadrupolar ou octupolar.⁶⁸

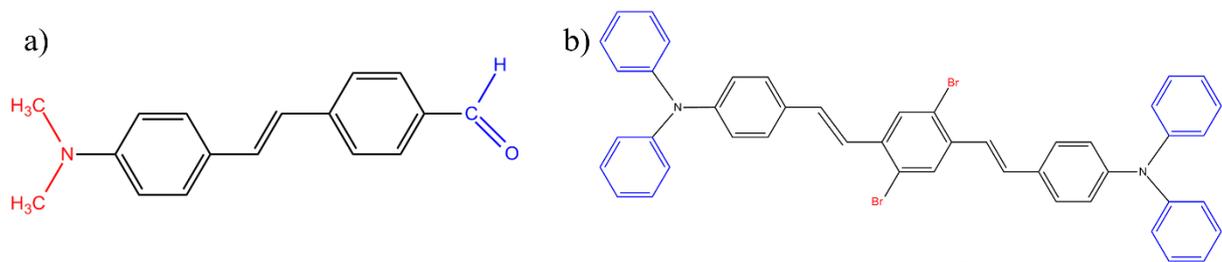


Figura 4-Estruturas *push-pull* dipolar e quadrupolar em moléculas de estibeno (a e b respectivamente).
Fonte: Adaptada de BARZOUKA *et al.*⁶⁸

Na Figura 4 mostra-se um exemplo de duas moléculas de estibeno com distintos grupos periféricos de natureza aceitadora e doadora de elétrons (ressaltados em vermelho e azul respectivamente). A primeira com uma estrutura dipolar $A - \pi - D$ e a outra com uma estrutura quadrupolar $D - \pi - AA - \pi - D$. Estes tipos de estruturas, denominadas *push-pull*, representam uma das classes de materiais mais estudados em óptica não linear, por apresentarem um alto momento de dipolo de transição, que facilita a mudança da distribuição eletrônica aumentando a intensidade dos fenômenos ópticos.^{34,47,69,72} O desempenho deste tipo de estruturas está ligado a diversos fatores, que vão desde o grau de conjugação e simetria da molécula, até a força com que o grupo substituinte retira ou libera elétrons. Para ter uma ideia

quantitativa da força de aceitação ou doação de elétrons, os grupos funcionais são categorizados em função do parâmetro de Hammett, normalmente representado como σ .^{69,74} Esta constante fornece uma ideia de quanto forte é a atração eletrônica em base ao efeito de ionização da molécula.

Portanto, note-se que além da simetria da molécula, que como foi dito anteriormente estabelece as regras de seleção do material, também é possível analisar a influência desses grupos tanto de forma individual quanto estrutural nas propriedades ópticas lineares e não lineares.

3.3 Moléculas de Imidazopiridina estudadas.

A molécula de imidazopiridina é constituída pela junção entre dois anéis heterocíclicos, especificamente um anel imidazo e um anel pirimidínico (Figura 5).

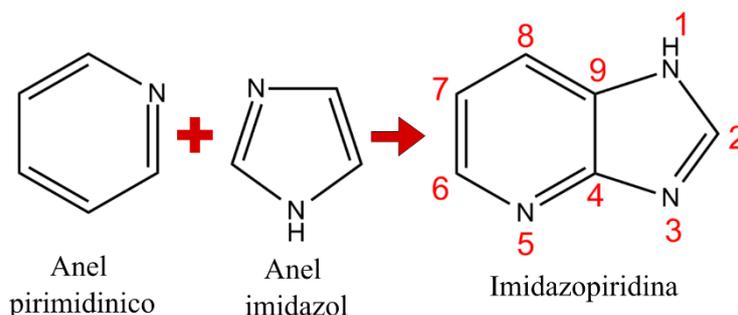


Figura 5- Formação de uma molécula de imidazopiridina.
Fonte: Elaborada pelo autor

Dependendo da posição dos átomos de nitrogênio na estrutura molecular, é possível encontrar 4 compostos derivados, cada um deles com características e propriedades químicas e físicas distintas.⁵¹ A Figura 6 mostra o nome e estrutura química dos distintos derivados estruturais da imidazopiridina. Especificamente, neste trabalho foram estudadas as propriedades da imidazo[4,5-*b*]piridina.

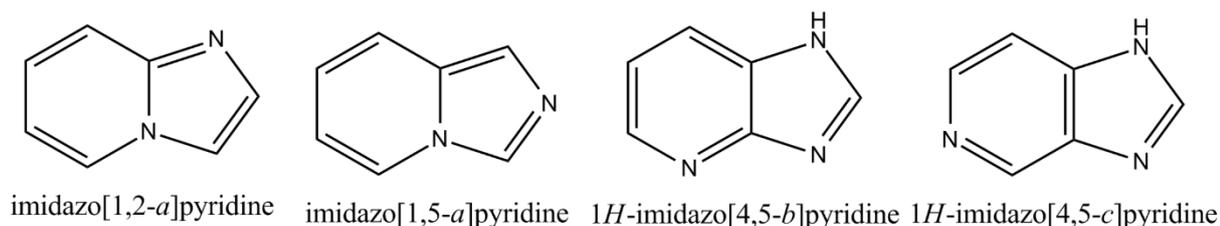


Figura 6- Estruturas químicas dos compostos isoméricos da imidazopiridina
Fonte: Elaborada pelo autor

As amostras estudadas neste trabalho foram sintetizadas pela Profa. Sandrine piguel (*University Paris-Saclay*), usando alquilação catalisada por cobre C₂-H com *gem*-dibromoalkenos como ajudantes electrofílicos.⁷⁵ No total foram estudados um total de seis derivados de 3H-imidazo[4,5-b]piridina, os quais possuem uma estrutura base em comum (((2-methoxyethoxy)methyl)-2-(phenylethynyl)-3Himidazo[4,5-*b*]pyridine). Especificamente, a estrutura base é composta por uma imidazo[4,5-*b*]piridina como núcleo principal (*core*), acompanhada de um grupo metoxi-etoxi-metil (MEM) na posição do carbono C-3, que atua como grupo protetor. Além disso, apresenta um grupo fenil na posição C-2 ligado através de uma ligação tripla. Cada um dos derivados estudados parte dessa estrutura base, diferenciando-se pelos distintos grupos periféricos incluídos. Esses grupos periféricos podem ser ligados ao grupo fenil ou diretamente ao núcleo da imidazopiridina (C-2 e C-7).

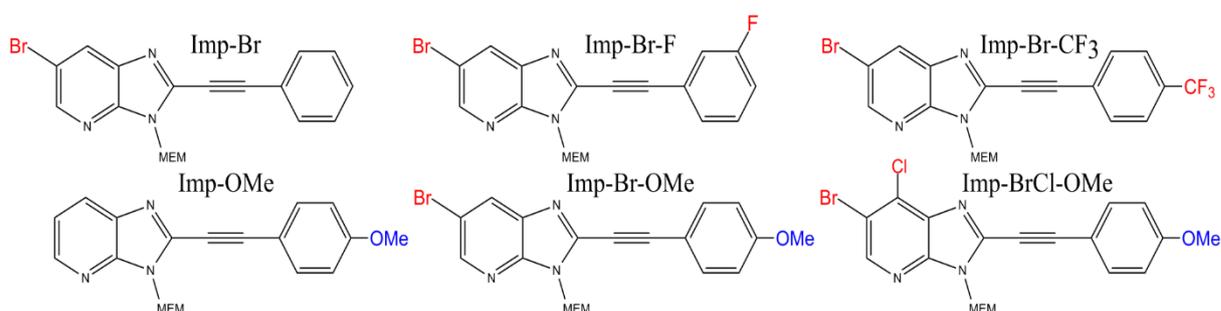


Figura 7- Estrutura química dos derivados de imidazo[4,5-*b*]piridina.
Fonte: Elaborada pelo autor

Os seis derivados de imidazo[4,5-*b*]piridina, mostrados na Figura 7, podem ser divididos em dois grupos, cada um com uma molécula referência. O primeiro grupo denominado A-Imp-A, está constituído pelos 3 derivados da linha superior na Figura 7. Neste grupo, os derivados possuem unicamente grupos de natureza aceitadora de elétrons na sua estrutura molecular (ressaltados em vermelho). A molécula referência do primeiro grupo, Imp-Br, possui unicamente um radical bromo (Br) diretamente ligado no *core* da imidazopiridina, especificamente na posição C-2. De forma similar, as moléculas Imp-Br-F e Imp-Br-CF₃ introduzem os radicais flúor (F) e trifluorometil (CF₃) nas posições meta e para da fração fenil, conservando o radical bromo da molécula Imp-Br.

Por outro lado, o conjunto de amostras restantes, denominadas como A-Imp-D, apresentam uma estrutura dipolar *push-pull* formada pela combinação de grupos de natureza

aceitadora e doadora de elétrons (funcionais ressaltados em vermelho e azul respectivamente). Neste grupo, a molécula referencia Imp-Ome, apresenta um grupo metoxi na posição *para* da fração fenil posicionado após da tripla ligação. Por último, as amostras Imp-Br-Ome e Imp-BrCl-Ome mantêm a mesma estrutura da Imp-Ome com a diferença que a Imp-Br-Ome inclui de novo o grupo Br no carbono C-2 e Imp-BrCl-Ome inclui o grupo Cloro (Cl) no carbono C-7, fazendo a combinação entre os dois grupos halogênicos Br e Cl.

3.4 Técnicas de espectroscopia óptica.

A determinação dos parâmetros fotofísicos é de suma importância para realizar uma completa caracterização óptica do material, comparar as propriedades de cada uns dos derivados da imidazo[4,5-b]piridina e avaliar a eficiência dos grupos periféricos inseridos. Além disso, lembre-se que a intensidade com que o material absorve dois ou mais fótons (equação (2.5.8)) está relacionada com outros parâmetros e processos fotofísicos, que podem ser obtidos experimentalmente (espectros de absorção e emissão, momentos de dipolo, etc).^{59,72} Portanto, a caracterização óptica do material no regime linear agrega informação adicional que ajuda a ter um melhor entendimento e interpretação dos resultados principais (absorção de dois fótons).

3.5 Espectroscopia óptica linear

Primeiramente foram caracterizadas as propriedades absorptivas do material referente ao espectro de absorção linear ou absorção por um fóton (A1F). Para isso, foi utilizado um espectrômetro UV-Vis SHIMADZU 1800 que permite realizar a medida numa janela espectral de 190 até 1100 nm. O espectro A1F das amostras foi medido com o objetivo de identificar a posição e intensidade dos distintos estados excitados permitidos pela A1F. No entanto, a absorbância do material depende de fatores como a concentração da amostra ou o caminho óptico do compartimento utilizado.⁴⁷⁻⁴⁸ Porém, é possível expressar a absorbância em função de outro parâmetro, conhecido como coeficiente de absortividade molar, o qual segue a relação:

$$\varepsilon = \frac{A(\lambda)}{lc} \quad (3.5.1)$$

onde $A(\lambda)$ representa os valores de absorbância, l o caminho óptico ou comprimento efetivo da cubeta utilizada (1 ou 2 mm), c a concentração do material em mol/L e ε o coeficiente de

absorção molar, o qual é um parâmetro de origem molecular mais apropriado para realizar a comparação direta entre os espectros.

A partir do espectro de absorção é possível obter o momento de dipolo de transição para os distintos estados eletrônicos permitidos. Esta quantidade está relacionada diretamente com a intensidade do processo de deslocamento e transferência de carga no interior da molécula.^{51,76} Além disso, é um dos parâmetros usados na determinação e modelamento da seção de choque por absorção de dois fótons (equação (2.5.8)). O momento de dipolo de transição é obtido por meio da relação:

$$\mu_{0i} = \sqrt{\frac{3 \times 10^3 \ln(10) hc n}{(2\pi)^3 N_A L^2 \omega_{0i}} \int_{\omega_i}^{\omega_f} \varepsilon(\omega) d\omega} \quad (3.5.2)$$

de tal forma que h e c representam a constante de Planck e a velocidade da luz, respectivamente, com n sendo o índice de refração linear e N_A o número de Avogadro. Além disso, L é o fator de campo local de Onsager definido por $L = \frac{3n^2}{2n^2+1}$, ω_{0i} é a frequência de transição do estado fundamental até um estado i excitado (com $i = 1, 2, 3, etc$), e a expressão $\int_{\omega_i}^{\omega_f} \varepsilon(\omega) d\omega$ representa a integral da curva do coeficiente ε em termos da frequência ω .

Da mesma forma, as propriedades emissivas do material foram caracterizadas utilizando diferentes métodos. Primeiramente, o espectro de emissão de fluorescência foi obtido por meio de um fluorímetro HITACHI F-7000. Esse espectro permite determinar os comprimentos de onda em que ocorre a emissão do material, levando em consideração que a fluorescência é gerada a partir do primeiro estado excitado ou estado de Franck-Condon.⁷⁷⁻⁷⁹ Para obter o espectro, cada amostra (colocada numa cubeta de 10 mm) foi excitada em um comprimento de onda específico, dentro da banda de absorção. Ainda no que se refere à caracterização emissiva do material, foram realizadas medidas de anisotropia de fluorescência e eficiência quântica.

O coeficiente de anisotropia mede a relação angular que existe entre a orientação dos momentos de dipolo de emissão e absorção. Em outras palavras, no estado fundamental as moléculas estão orientadas de forma aleatória, enquanto que os estados excitados possuem uma polarização num eixo específico.^{77,80}

$$r = \frac{2}{5} \left(\frac{3 \cos^2(\beta) - 1}{2} \right) \quad (3.5.3)$$

Na equação (3.5.3) é mostrada a expressão do coeficiente de anisotropia (r), onde β representa o ângulo entre os momentos de dipolo de absorção e emissão. O coeficiente de anisotropia é medido coletando a intensidade de emissão das amostras numa região espectral específica, usando distintas configurações da polarização.⁷⁷⁻⁷⁸ Especificamente, r é dada pela seguinte relação:

$$r = \frac{I_{vv} - I_{vh}G}{I_{vv} + 2I_{vh}G} \quad (3.5.4)$$

onde I representa a intensidade coletada pelo fluorímetro e os subíndices v e h as configurações dos polarizadores (vertical e horizontal respectivamente). Por fim, $G = \frac{I_{vh}}{I_{hh}}$ é um fator de correção da sensibilidade do fluorímetro. Portanto, como uma interpretação dos resultados, uma mudança de r na equação (3.5.4), quando é medido num conjunto de comprimentos de onda pertencentes a uma mesma banda de absorção, faz referência a uma emissão a partir de um estado excitado diferente.

A eficiência quântica de fluorescência (ϕ_f) foi obtida utilizando o método referenciado,⁸¹⁻⁸² no qual, com uma amostra referência ou de ϕ_f conhecida, é possível determinar a eficiência da amostra em estudo. Para isso utiliza-se a relação:

$$\phi_f = \phi_f^{ref} \times \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F(\lambda)}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F_{ref}(\lambda)} \times \frac{f_{ref}}{f} \times \frac{n^2}{n_{ref}^2} \quad (3.5.5)$$

Na equação (3.5.5), o subíndice ref é usado para indicar que o parâmetro corresponde a amostra que foi usada como referência. Por outro lado, n representa o índice de refração da amostra, $\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F(\lambda)$ a integral sobre todo o espectro de emissão e $f = 1 - 10^{-A(\lambda_{ex})}$ é um parâmetro que define a quantidade de luz que é absorvido pelo material no comprimento de onda de excitação ($A(\lambda_{ex})$). A eficiência quântica de fluorescência é um parâmetro que pode apresentar valores entre 0 e 100%, que fornece informação sobre como a população eletrônica excitada faz o decaimento desde o primeiro estado excitado até o estado fundamental; o qual pode ser de forma radioativa (emissão de fluorescência) ou não radioativa (processos de relaxação, interação com o solvente, etc.), respectivamente.⁸³⁻⁸⁴ Da mesma forma, o decaimento da população eletrônica pode ser medido do ponto de vista temporal, por meio da relação:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (3.5.6)$$

onde, k_r e k_{nr} representam as taxas de decaimento radioativas e não radioativas, respectivamente, enquanto o parâmetro τ , conhecido como tempo de vida de fluorescência, fornece uma medida temporal quantitativa da permanência no estado excitado e posterior emissão do cromóforo.⁸⁵⁻⁸⁶

Por último, foram realizadas medidas de solvatocromismo,⁸⁷⁻⁸⁸ com o objetivo de determinar a diferença de momento de dipolo permanente entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado ($\Delta\mu_{01} = \mu_{11} - \mu_{00}$). Para isso, encontrou-se a relação do deslocamento solvatocrômico ($\Delta\nu$) com a função de polaridade de Onsager (ΔF) para diversos solventes.⁸⁹ O primeiro ($\Delta\nu$), foi obtido através da medida do espectro de absorção e fluorescência em cada um dos solventes, e medindo a diferença entre o pico máximo de absorção e emissão do estado correspondente (deslocamento de Stokes). Já a função de Onsager é dada por:

$$\Delta F = \left[\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 2} \right] \quad (3.5.7)$$

onde ε e n representam a constante dielétrica e o índice de refração do solvente. Por conseguinte, com os valores de $\Delta\nu$ e ΔF para cada solvente, é possível obter o valor da diferença de momento de dipolo permanente por meio da equação de Lippert-Mattaga.^{77,90}

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta F} = \frac{\Delta\mu_{01}^2}{cha^3} \quad (3.5.8)$$

em que c e h correspondem a velocidade da luz e a constante de Planck, enquanto a^3 representa o raio cúbico ocupado pela molécula quando envolta pelo solvente. Note-se que, para a obtenção de $\Delta\mu_{01}$, é preciso conhecer o valor de a^3 , o qual encontra-se relacionado com outros parâmetros como o tempo de vida de fluorescência e o coeficiente de anisotropia.⁹¹ No entanto, o tempo de vida de fluorescência das amostras não foi caracterizado neste trabalho, pelo que o valor de $\Delta\mu_{01}$ foi calculado fazendo uso do raio molecular estimado por meio de cálculos de química quântica.⁹²

3.5.1 Técnica de varredura Z

Para a medida da seção de choque de A2F foi utilizada a técnica de varredura Z ou *Z-scan*. Esta técnica, proposta inicialmente por Sheik-Bahae *et.al* em 1989,⁹³⁻⁹⁴ é uma das mais utilizadas para a medição de parâmetros como o coeficiente de absorção de dois fótons (β) e o índice de refração não linear (n_2). A técnica é baseada no deslocamento da amostra ao longo do eixo de propagação de um feixe de luz focalizado com perfil de intensidade gaussiano, denominado eixo z. Enquanto a amostra é deslocada, a transmitância da luz que atravessa o material é coletada por um fotodetector que está posicionado após a amostra. É importante ressaltar que conforme o feixe é focalizado a intensidade aumenta nas regiões mais próximas do ponto focal ($z = 0$) (Figura 8). Igualmente, lembre-se que unicamente os fenômenos não lineares apresentam dependência com a intensidade do campo interagente, o que significa que só nas regiões mais próximas do foco é onde haverá uma maior manifestação do fenômeno de absorção de dois fótons, diferentemente dos fenômenos lineares que são independentes da intensidade. Para discretizar esses últimos, cada valor da transmitância coletada em função da posição da amostra é normalizada com respeito aos valores da transmitância no campo distante ($TN = T_z/T_\infty$).

A Figura 8 mostra como se dá a variação do perfil da transmitância normalizada em função da posição da amostra. Especificamente são ressaltadas três posições; (a) e (c) estão localizadas em pontos simetricamente distantes, antes e depois do foco, e (b) que representa a amostra no ponto focal. As posições de campo distante (a e c) mostram como a intensidade transmitida não apresenta uma variação significativa da transmitância, o que indica predominância dos fenômenos lineares. Opostamente, quando a amostra passa pelo ponto focal ($z = 0$) a intensidade, assim como o fenômeno de absorção não-linear é maximizado, o que resulta num mínimo da transmitância normalizada, tal como é mostrado no gráfico da Figura 8.

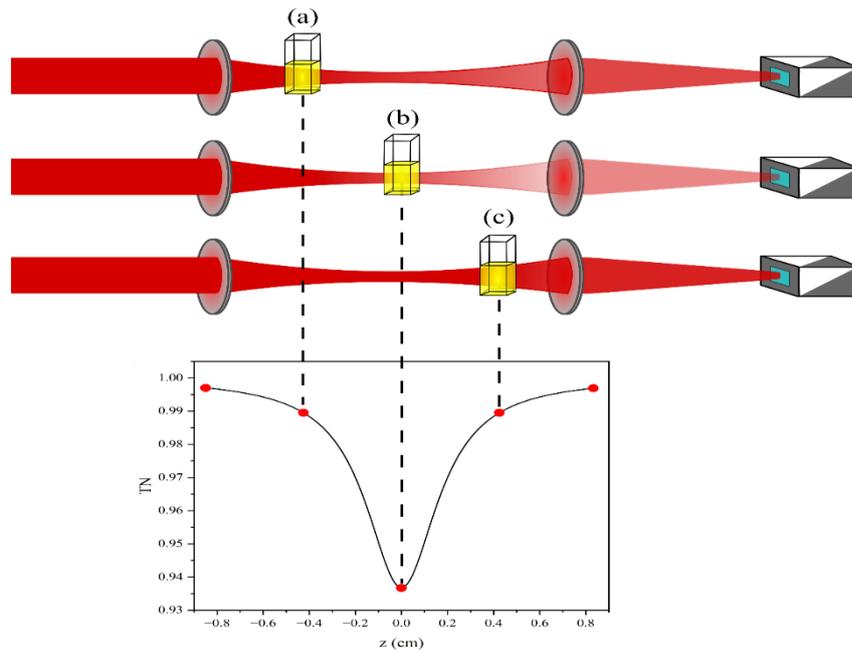


Figura 8- Perfil de transmitância normalizada numa medida usando varredura Z
 Fonte: Elaborada pelo autor

Existem duas configurações experimentais da técnica de varredura Z, denominadas como abertura aberta e abertura fechada,⁹³⁻⁹⁴ as quais permitem a medida dos fenômenos absorptivos e refrativos, respectivamente. Porém, o objetivo principal desta dissertação encontra-se nos processos de absorção não-linear, especificamente na determinação da seção de choque de absorção de dois fótons, pelo que unicamente se fará ênfase na configuração de abertura aberta, a qual apresenta a mesma configuração mostrada na Figura 8. Através do ajuste da transmitância normalizada é possível determinar β e σ_{A2F} . Para isso, é necessário encontrar a expressão da transmitância em termos dos parâmetros implementados nas medidas.

Em primeiro lugar, considere-se a variação da intensidade I num meio não linear de coeficiente β em função da profundidade z , como:

$$\frac{dI(z, r, t)}{dz} = -\beta I^2(z, r, t) \quad (3.5.9)$$

De maneira geral, lembre-se que o coeficiente de absorção pode ser expandido em termos da ordem n que representa os diversos fenômenos de absorção não-linear ($\alpha = \alpha_0 + \beta I + \alpha_3 I^2 + \dots + \alpha_n I^{n-1}$).^{20,54} Porém, tendo em vista que nosso interesse se encontra unicamente na descrição do fenômeno de absorção de dois fótons, a expressão (3.5.9) só faz referência a esse fenômeno em particular.

Nessa ordem de ideias, a solução de (3.5.9) pode ser obtida por meio da integral:

$$\int_{I_1}^{I_2} \frac{dI(z, r, t)}{I^2} = -\beta \int_0^L dz \quad (3.5.10)$$

onde L é o comprimento da amostra e I_1 e I_2 representam a intensidade antes e depois do feixe interagir com a amostra. A solução de (3.5.10) é expressa na forma:

$$I_2(z, r, t) = \frac{I_1(z, r, t)}{1 + \beta L I_1(z, r, t)} \quad (3.5.11)$$

Para um feixe com perfil de intensidade gaussiano, a intensidade pode ser descrita pela expressão:

$$I_1(r, z) = I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right) e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} \quad (3.5.12)$$

aqui, I_0 representa a intensidade no centro do feixe, r a coordenada espacial e z a posição da amostra. Por outro lado, $w(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$ representa a cintura do feixe em função da posição, a qual é expressa em função de outros parâmetros como a cintura do feixe no foco (w_0) e o comprimento de Rayleigh (z_0). Dessa forma, substituindo (3.5.12) em (3.5.11) é obtida a expressão:

$$I_2(z, r, t) = \frac{I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right) e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}}{1 + \beta L I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right) e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}} \quad (3.5.13)$$

Da equação (3.5.13) é possível obter a potência do laser usando a relação desta com a intensidade numa área específica. Portanto, assumindo uma área transversal circular a potência do feixe será dada por:

$$P(z, t) = \int_0^\infty \frac{I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right) e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}}{1 + \beta L I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right) e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}} (2\pi r dr) \quad (3.5.14)$$

A equação (3.5.14) tem como solução:

$$P(z, t) = \frac{\pi}{2} I_0 w_0^2 \left(\frac{\ln(q_0 + 1)}{q_0} \right) e^{-\alpha_0 L} \quad (3.5.15)$$

onde $q_0 = \beta I_0 L \left(1 + \left(\frac{z^2}{z_0^2} \right) \right)^{-1}$, é um parâmetro não linear introduzido para facilitar a manipulação de (3.5.14).^{51,54} Na sequência, a transmitância pode ser calculada como a integral temporal da potência em função da posição, que como foi mencionado tem que ser normalizada em função dos valores de campo distante para eliminar fenômenos lineares. Com isso, é possível obter a expressão:

$$T_N(z) = \frac{\int_0^\infty P(z, t) dt}{\int_{-\infty}^\infty P_i(z, t) dt} = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^\infty \ln[1 + q_0(z, 0) e^{-t^2}] dt \quad (3.5.16)$$

Com a expressão (3.5.16) é possível fazer o ajuste teórico dos dados experimentais obtidos através da varredura Z, simplesmente conhecendo o comprimento efetivo da amostra (L), a distância percorrida (z) e a intensidade do feixe (I_0). Dessa forma, é possível obter a distância de Rayleigh (z_0) e o coeficiente de absorção não linear (β). Por outro lado, também é possível determinar a seção de choque de A2F por meio da relação:

$$\sigma_{A2F}(\lambda) = \frac{h\nu}{N_0} \beta \quad (3.5.17)$$

sendo N_0 a concentração de moléculas por unidade de volume e $h\nu$ a energia do fóton.

Note-se que $\sigma_{A2F}(\lambda)$ não depende da intensidade, como geralmente acontece com todos os parâmetros que quantificam um fenômeno não-linear.⁵¹ Porém, $\sigma_{A2F}(\lambda)$ é um parâmetro que representa a possibilidade de o sistema absorver dois fótons de maneira simultânea em função das propriedades moleculares, o qual é medido em Goepert-Mayer (GM). No entanto, é possível relacionar as duas quantidades (σ_{A2F} e I) usando:

$$\sigma = \frac{\beta I}{N_0} = \frac{I}{h\nu} \sigma_{A2F} \quad (3.5.18)$$

onde $\frac{I}{h\nu}$ representa o fluxo de fótons com energia $h\nu$ e σ a seção de choque do material quando o processo de absorção envolve dois fótons.

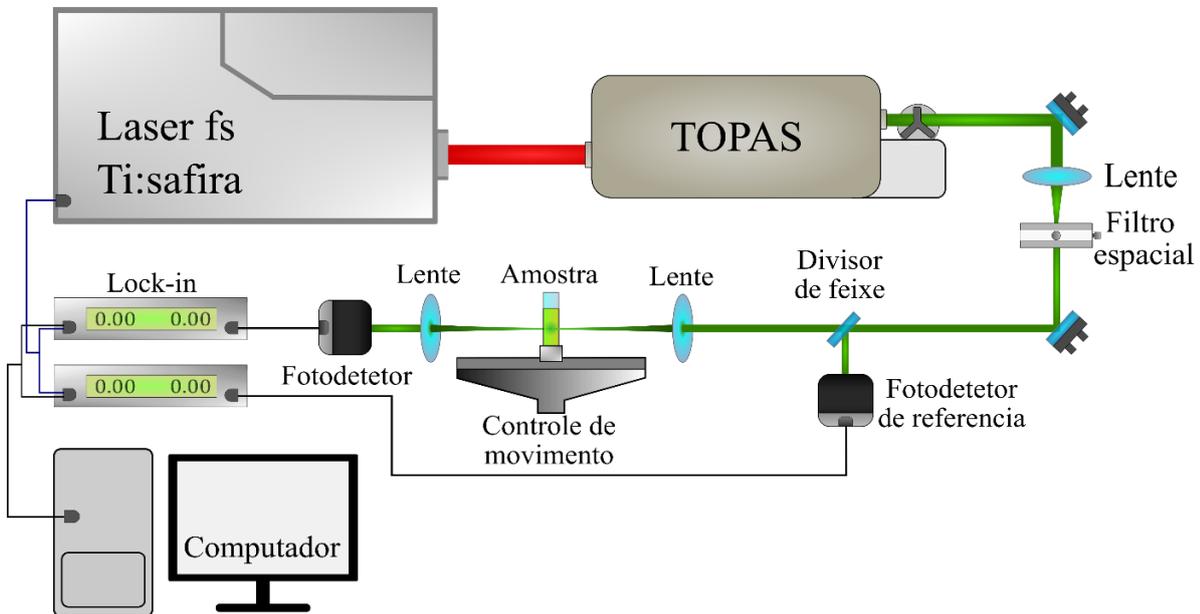


Figura 9 - Configuração experimental da técnica de varredura Z utilizada para a medição da absorção de dois fótons

Fonte: Elaborada pelo autor

Para a implementação da técnica foi usado o sistema experimental mostrado na Figura 9. Como fonte de excitação foi usado um laser de Ti:safira (CLARK MXR-2001) operando em um comprimento de onda central de 775 nm, que gera pulsos com uma duração de 150 fs em uma taxa de repetição de 1 kHz. Estes pulsos são utilizados como fonte de excitação para um amplificador óptico paramétrico (TOPAS-Quantronix), o qual pode gerar comprimentos de onda que vão de 460 nm até 2200 nm, com pulsos de 120 fs. Posteriormente, o feixe proveniente do TOPAS é direcionado a um filtro espacial, que ajusta o perfil do laser próximo ao modo gaussiano TEM_{00} . Em seguida, o feixe é dirigido até os sistemas de controle de polarização/potência e medida, atravessando previamente um divisor de feixe que desvia uma porcentagem da intensidade para um fotodetector de referência. O sistema de medição Z-scan utiliza uma lente convergente com distância focal de 10 cm para focalizar o feixe de luz. Esse feixe atravessa a amostra, que é posicionada sobre um sistema automatizado de movimento controlado pelo *software* Labview. A luz transmitida pela amostra, enquanto é deslocada, é focalizada por uma segunda lente até um fotodetector, que envia o sinal coletado para um amplificador síncrono (*lock-in*).

3.6 Cálculos de química quântica

Realizou-se o estudo teórico dos derivados usando a Teoria do Funcional da Densidade ou DFT (do inglês: *Density Functional of theory*) com o pacote Gaussian 09,⁹⁵ com o objetivo de complementar a interpretação dos resultados experimentais, além de obter informação adicional sobre as relações estruturais e a influência nas propriedades ópticas do cromóforo. A DFT é uma teoria fundamentada principalmente em mecânica quântica, que permite calcular algumas das propriedades da molécula, como a distribuição de carga e outras características por meio da representação do sistema em termos da função de densidades eletrônicas.^{19,96} Especificamente, foram obtidos os orbitais moleculares de fronteira (OMF), o momento de dipolo permanente do estado fundamental (μ_{00}) e a estimativa do volume da cavidade de cada um dos derivados estudados. É importante ressaltar que os detalhes teóricos da DFT não fazem parte do propósito deste trabalho, pelo que unicamente são descritas as ferramentas utilizadas nos processos.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o funcional híbrido de troca-correlação B3LYP e o conjunto de base 6-311G/(d,p).⁹⁷ Inicialmente, realizou-se a otimização da geometria molecular, em conjunto com o cálculo da frequência, com o objetivo de garantir uma estrutura de mínima energia.⁹⁸ Todos os cálculos foram feitos no meio solvente utilizado, no caso DMSO. Para simular este meio solvente, se utilizou o modelo PCM (do inglês: *polarizable continuum model*).⁹⁹ Por último, utilizou-se as esferas de Vander-Waals para representar a fronteira soluto-solvente, por meio do algoritmo GePol (GEnertaing POLyhedra).¹⁰⁰

3.7 Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais (do inglês: *Principal component analysis* ou PCA) é uma técnica estatística não preditiva de análise multivariada usada em vários campos da ciência. A técnica utiliza o princípio da covariância amostral, no qual, por meio de transformações ortogonais (autovetores e autovalores) converte um conjunto de dados com variáveis relacionadas num conjunto menor de variáveis não relacionadas, conhecidas como componentes principais (CP).¹⁰¹ Como método de exploração de dados, este é utilizado principalmente para simplificar a análise dos dados quando o tamanho do grupo amostral não permite realizar a interpretação direta. Especificamente, o método permite a redução da dimensionalidade e a identificação de dados atípicos ou agrupação de dados por tendência.¹⁰² A análise de PCA também é utilizada em estudos que envolvem a análise de dados espectroscópicos complexos, como é o caso dos estudos de espectroscopia e caracterização

óptica. Referente a isso, na literatura se encontram trabalhos que utilizam o PCA para identificar as principais fontes de variação entre os dados obtidos e as regiões espectrais de maior contribuição para a resposta óptica não linear das amostras.¹⁰³⁻¹⁰⁵

Neste trabalho o PCA foi aplicado por meio do *software* The unscrambler X da *camo electronics*, para exploração dos dados obtidos nos espectros de A1F e A2F, da mesma forma que para o monitoramento e agrupação dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina em função das propriedades fotofísicas medidas. Para uma melhor compreensão da análise, é apresentado nas seções seguintes do capítulo uma breve descrição dos elementos que constituem a PCA.

3.7.1 Espaço de componentes principais

O espaço de componentes principais é obtido através da diagonalização da matriz de covariância, especificamente encontrando os autovetores e autovalores da mesma.¹⁰¹⁻¹⁰² De uma forma mais simples, o método parte da representação convencional dos dados (espaço de variáveis) e identifica a direção de máxima variação amostral, a qual é definida como componente principal 1 (CP1) ou eixo principal 1 (EP1). Com o EP1 definido, é escolhido um segundo eixo, conhecido como eixo principal ou componente principal 2 (EP2 e CP2 respectivamente), o qual representa a direção de segunda maior variância dos dados amostrais. Seguindo esse mesmo processo, podem ser definidos n componentes principais, sendo o número de amostras menos um o número permitido de componentes principais. A Figura 10 mostra como é feita uma redução de dimensionalidade de um espaço de variáveis R_3 (Figura 7 (a)) a um espaço de duas componentes principais (CP1 e CP2) (Figura 7 (b) e (c)).

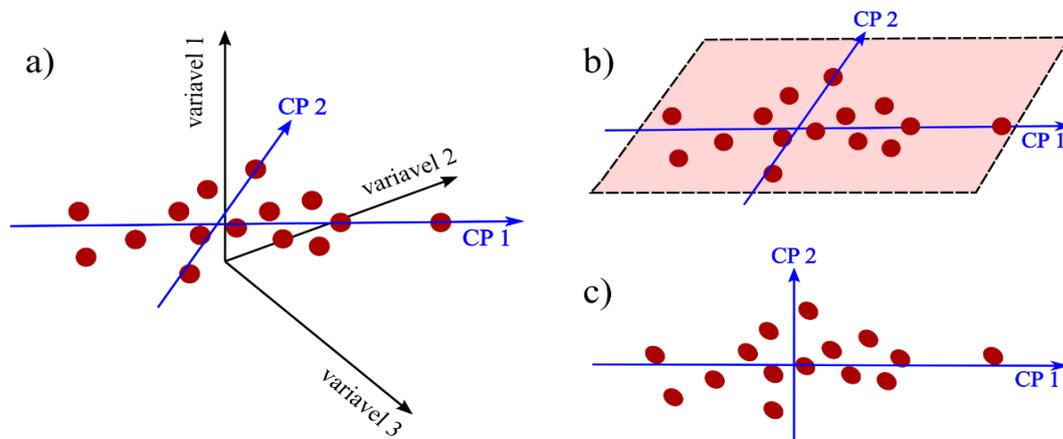


Figura 10- Representação do espaço de componentes principais partindo do espaço de variáveis.
Fonte: Elaborada pelo autor

Cada componente principal explica uma quantidade residual da variância que não é explicada pelo anterior.¹⁰⁵ Portanto, quanto mais CPs forem escolhidas, maior porcentagem da variância amostral será explicada. Porém, como o objetivo principal deste método é a facilitação da análise dos dados fazendo uma redução da dimensionalidade, existe um critério de escolha para o número de CP a serem usados. Normalmente, as porcentagens dos dados que são explicadas por cada componente principal ou inércia acumulada, segue a forma que é mostrada na Figura 11. A variância explicada por cada um destes componentes depende de diversos fatores, incluindo a distribuição dos dados no espaço de variáveis. Usualmente, a maioria dos trabalhos utilizam até três CPs fazendo uma redução até três dimensões. No entanto, o critério de escolha mais utilizado é conhecido como método do cotovelo,¹⁰⁶ que consiste em escolher o número de CPs onde a linha de variância explicada da Figura 11 começa a se nivelar.

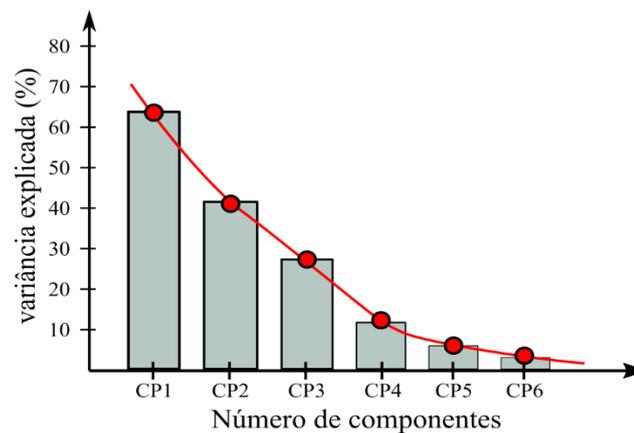


Figura 11- Gráfico de porcentagem de variância explicada por componentes.
Fonte: Elaborada pelo autor

3.7.2 Interpretação dos dados

A interpretação de uma análise de PCA é feita através dos gráficos de *score* e *loading*. O primeiro é uma representação quantitativa de cada uma das observações dentro do espaço de componentes.¹⁰¹ Especificamente, o *score* mostra como estão distribuídas cada uma das observações no plano CP, representado pela distância coordenada de cada uma das observações até os eixos principais. Por outra parte, o gráfico *loading*, também conhecido como gráfico \cos^2 , é um gráfico unitário obtido por meio de uma combinação linear das variáveis originais, o qual permite conhecer individualmente o quanto uma variável é explicada por uma CP (quanto mais perto a variável da unidade mais ela será explicada por essa CP). Em termos grupais, o gráfico

loading mostra a correlação que existe entre as variáveis com respeito a relação angular entre elas.

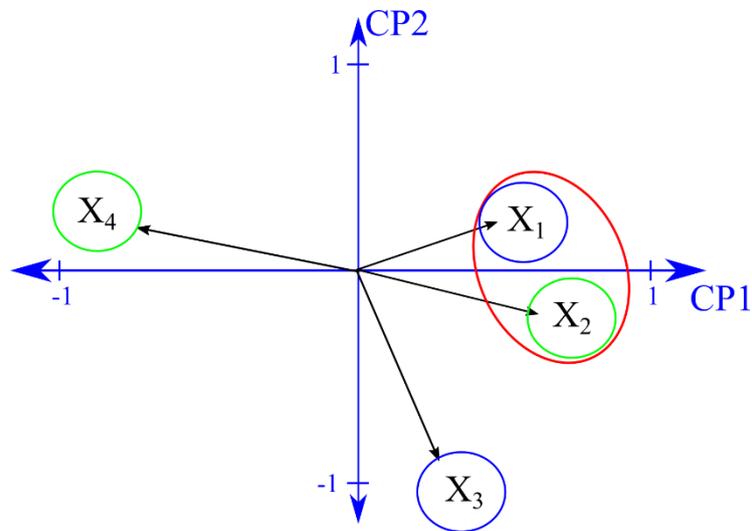


Figura 12- Representação de um gráfico *loading* de correlações entre amostras.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para entender este último aspecto, observe-se a Figura 12. Nesta são mostradas quatro variáveis representadas no espaço das CPs (X_1 , X_2 , X_3 e X_4). Do gráfico é possível argumentar que as variáveis X_1 e X_2 apresentam uma correlação positiva (ângulo entre 0 e 90°), enquanto, as variáveis X_2 e X_4 apresentam correlação negativa (ângulo de $\sim 180^\circ$). Assim mesmo, X_1 e X_3 não tem correlação entre elas (ângulo 90°), o que significa que uma variação de uma não implica uma variação da outra.^{101-102,106}

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, todas as amostras foram dissolvidas em Dimetil sulfóxido (DMSO), um solvente polar transparente, até atingir uma concentração apropriada para as medidas ópticas lineares e não lineares. Especificamente, a diluição inicial foi realizada em 2 ml de DMSO até atingir uma concentração de 10^{-2} mol/L (C_1). Na sequência, 100 μL dessa concentração original foram separados e posteriormente dissolvidos em 10 ml de DMSO até conseguir uma concentração aproximada de 10^{-5} mol/L (C_2). Na Tabela 1 apresenta-se um resumo dos valores utilizados na preparação e diluição dos derivados, concentração, etc.

Tabela 1- Parâmetros usados na preparação dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina: M.m (massa molar), C_1 (concentração diluição inicial), C_2 (concentração segunda diluição).

Amostra	Imp-Br	Imp-Br-F	Imp-Br-CF ₃	Imp-OMe	Imp-Br-OMe	Imp-BrCl-OMe
Massa (mg)	11,71	15,58	11,52	17,25	7,15	17,56
M. m (g/mol)	386,2425	404,2330	454,2405	337,3725	416,2685	450,7136
C_1 (10^{-2} mol/L)	1,52	1,65	1,27	2,56	0,86	1,95
C_2 (10^{-5} mol/L)	0,849	1,081	0,710	1,432	0,481	1,092

Fonte: Elaborada pelo autor

4.1 Propriedades absorptivas e emissivas

Na Figura 13 mostra-se o espectro de A1F e o espectro de emissão de fluorescência. Para realizar a caracterização do espectro de coeficiente de extinção molecular (ϵ) ou espectro de A1F, as amostras de menor concentração (C_2) foram colocadas no espectrômetro UV-Vis e medidas de 200 até 600 nm, isso tomando como referência os resultados reportados em amostras semelhantes.⁴⁷⁻⁴⁹ Por outro lado, o espectro de emissão de fluorescência foi obtido através do fluorímetro HITACHI F-7000, com as amostras sendo colocadas numa cubeta de quartzo de 10 mm. Cada amostra foi excitada em 330 nm, comprimento de onda correspondente ao pico aproximado de máxima absorção nos derivados (ver Figura 13). É importante ressaltar que as amostras foram diluídas novamente até uma concentração menor não calculada, com o objetivo de evitar o fenômeno de reabsorção de fluorescência.⁷⁷⁻⁷⁸

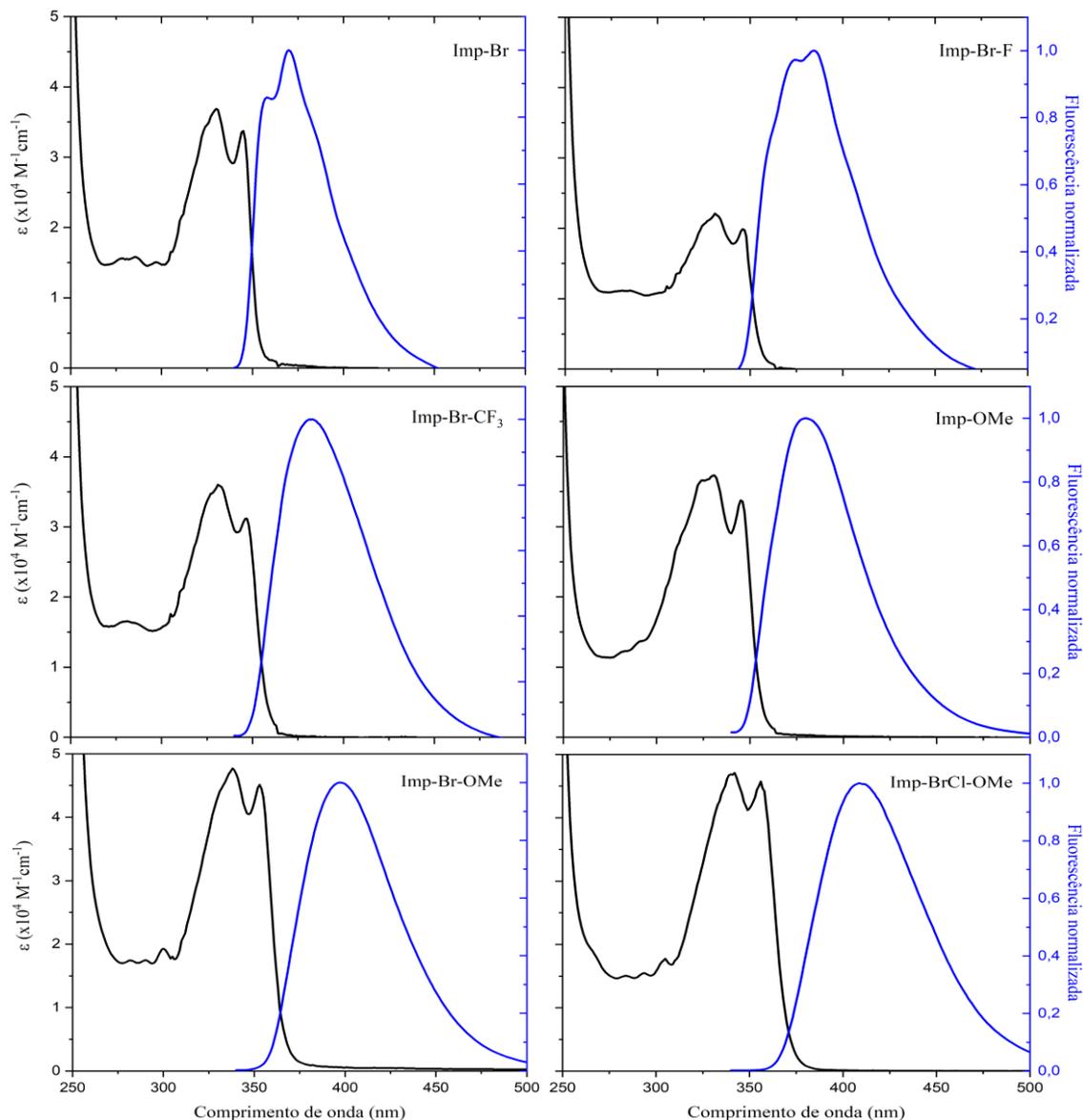


Figura 13-Espectro de coeficiente de absorção molar e espectro de fluorescência normalizada dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de A1F indicam que todos os derivados apresentam duas bandas de absorção, ambas na região UV-Vis. A banda de menor energia está posicionada entre 330 e 340 nm, com picos de intensidades que variam entre $2,0 \times 10^4$ e $5,0 \times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$. Especificamente, esta banda é associada a transição da população eletrônica do estado fundamental até o primeiro estado excitado $S_0 \rightarrow S_1$. Da mesma forma é observada uma segunda banda de maior energia posicionada entre 270 e 290 nm, com absorvidades molares com valores entre 1 e $2,0 \times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$. Embora a segunda banda de absorção não seja tão claramente definida quanto a primeira, existem outros estudos em moléculas de estrutura

semelhante que relacionam o pico de absorção nesta região espectral com a transição eletrônica do estado fundamental para um segundo estado excitado $S_0 \rightarrow S_2$.^{27,35,48,76}

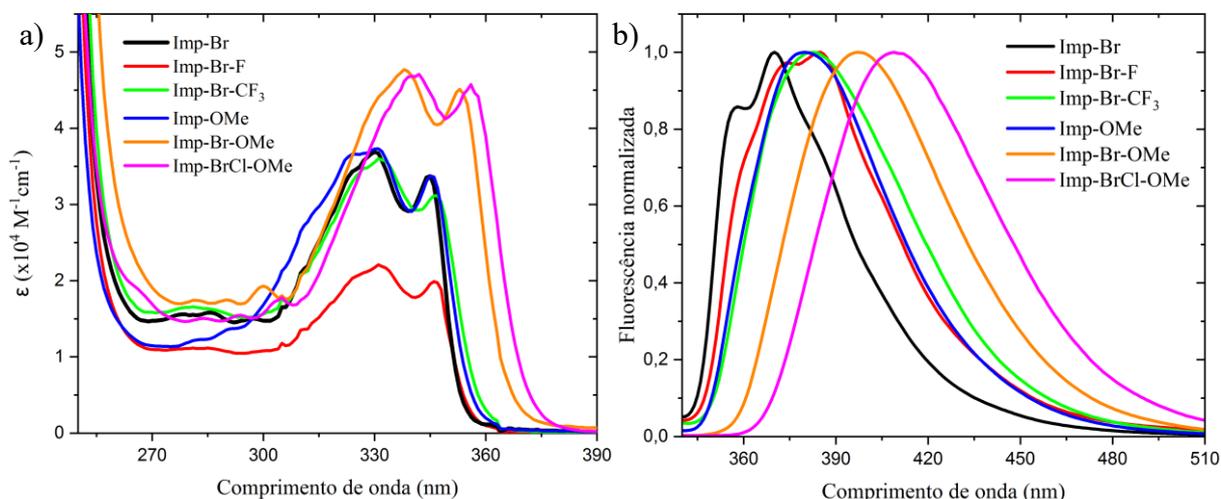


Figura 14 - a) Comparação dos coeficientes de Absorção linear e b) fluorescência dos derivados.
Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 14 apresenta uma comparação dos espectros de absorção e fluorescência das moléculas estudadas, com o objetivo de facilitar a interpretação dos resultados. Ao observar os espectros de absorção, nota-se que a amostra Imp-Br-F apresenta o menor valor de ϵ dentro da banda de absorção correspondente à transição $S_0 \rightarrow S_1$. Em contraste, as amostras do grupo A-Imp-D (Imp-Br-OMe e Imp-BrCl-OMe especificamente) apresentaram uma maior intensidade na absorção, com valores de ϵ de aproximadamente $5,0 \times 10^{-4} M^{-1} cm^{-1}$. Além disso, estas duas amostras também apresentam o maior deslocamento da banda de absorção de menor energia, com picos posicionados entre 340 e 350 nm. Já as amostras Imp-Br, Imp-Br-CF₃ e Imp-OMe não mostraram uma diferença notável na posição e intensidade da banda de menor energia. Levando em conta que todos os derivados foram dissolvidos no mesmo meio solvente, pode-se afirmar que o deslocamento na posição espectral e a diferença nas intensidades do pico de absorção são devidos aos grupos periféricos ligados no *core* de imidazopiridina.^{51,67,107} De maneira específica, o grupo metoxy (OMe), da mesma forma que as estruturas dipolares $A - \pi - A$ formadas pelos grupos aceitadores brometo (Br) e trifluorometilo (CF₃), não mostram uma influência significativa na absorção linear do material (em referência à posição espectral e intensidade da transição $S_0 \rightarrow S_1$). Além disso, o incremento da intensidade e o deslocamento batocrômico da banda de absorção de menor energia das amostras Imp-Br-OMe e Imp-BrCl-OMe (deslocamento ao vermelho) é atribuído a estrutura $D - \pi - A$ formada pela combinação dos grupos halogêneos brometo e cloreto (Br e Cl) com o grupo metoxi (OMe).^{34,69}

Com respeito a banda de maior energia, não é possível fazer uma análise muito detalhada, dado que não é observada nenhuma relação dos resultados com a conformação estrutural das moléculas, em contraste aos resultados obtidos para a banda de menor energia.

Do espectro de emissão de fluorescência (Figura 14 (b)) é possível destacar que todos os compostos apresentam um pico de emissão bem definido posicionado entre 370 e 410 nm. A Tabela 2 mostra os comprimentos de onda específicos dos picos de máxima absorção e fluorescência para cada derivado. Na mesma tabela são apresentados os valores da diferença da posição espectral dos picos de máxima emissão e absorção (deslocamento de Stokes ou Stokes *shift*), o qual é um parâmetro relacionado com as perdas de energia que apresenta um sistema eletrônico durante o processo de excitação e relaxação.⁷⁷⁻⁷⁸ Os valores do Stokes *shift* indicam um aumento em função da estrutura molecular ($A - \pi - A$ e $D - \pi - A$) e da força de aceitação e doação de elétrons dos grupos periféricos,^{72,76,108} sendo maior para as moléculas Imp-Br-OMe e Imp-BrCl-OMe com valores entre 60 e 70 nm.

Tabela 2 - Valores de absortividade molar, comprimentos de onda de absorção e emissão e Stokes shift.

Amostra	Imp-Br	Imp-Br-F	Imp-Br-CF ₃	Imp-OMe	Imp-Br-OMe	Imp-BrCl-OMe
$\lambda_{S_0 \rightarrow S_1}^{1PA}$ (nm)	330	331	331	331	338	342
$\lambda_{S_0 \rightarrow S_2}^{1PA}$ (nm)	280	281	281	279	286	287
λ_{flu} (nm)	370	385	383	380	397	409
Δv (nm)	40	54	52	49	59	67

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2 Coeficiente de anisotropia de fluorescência

O coeficiente de anisotropia (r) foi calculado implementando a equação (3.5.4). As intensidades de emissão I_{vv} , I_{vh} , I_{hv} e I_{hh} foram coletadas usando o fluorímetro Hitachi F-7000 configurado num formato *single channel* ou tipo L,^{77,80} que consiste em colocar dois polarizadores no sistema, um polarizador colocado na saída da lâmpada de xênonio (fonte de luz), que estabelece a orientação inicial do momento dipolar de excitação (v ou h) e um segundo polarizador na entrada do detetor que estabelece a relação entrada/saída (vv , vh , hv ou hh). A distribuição espectral do coeficiente de anisotropia permite identificar o número de estados envolvidos numa transição eletrônica, dado que, a diferente do estado fundamental, cada estado

excitado possui uma orientação específica para os momentos de dipolo de emissão.^{50-51,77} Vale ressaltar que, em condições normais, o espectro de anisotropia não varia em função do comprimento de onda. No entanto, se a transição for feita até um estado excitado diferente ao estado eletrônico do estado singlete mais baixo (onde ocorre a emissão), os espectros de emissão e, em particular, os valores do coeficiente de anisotropia, serão distintos.

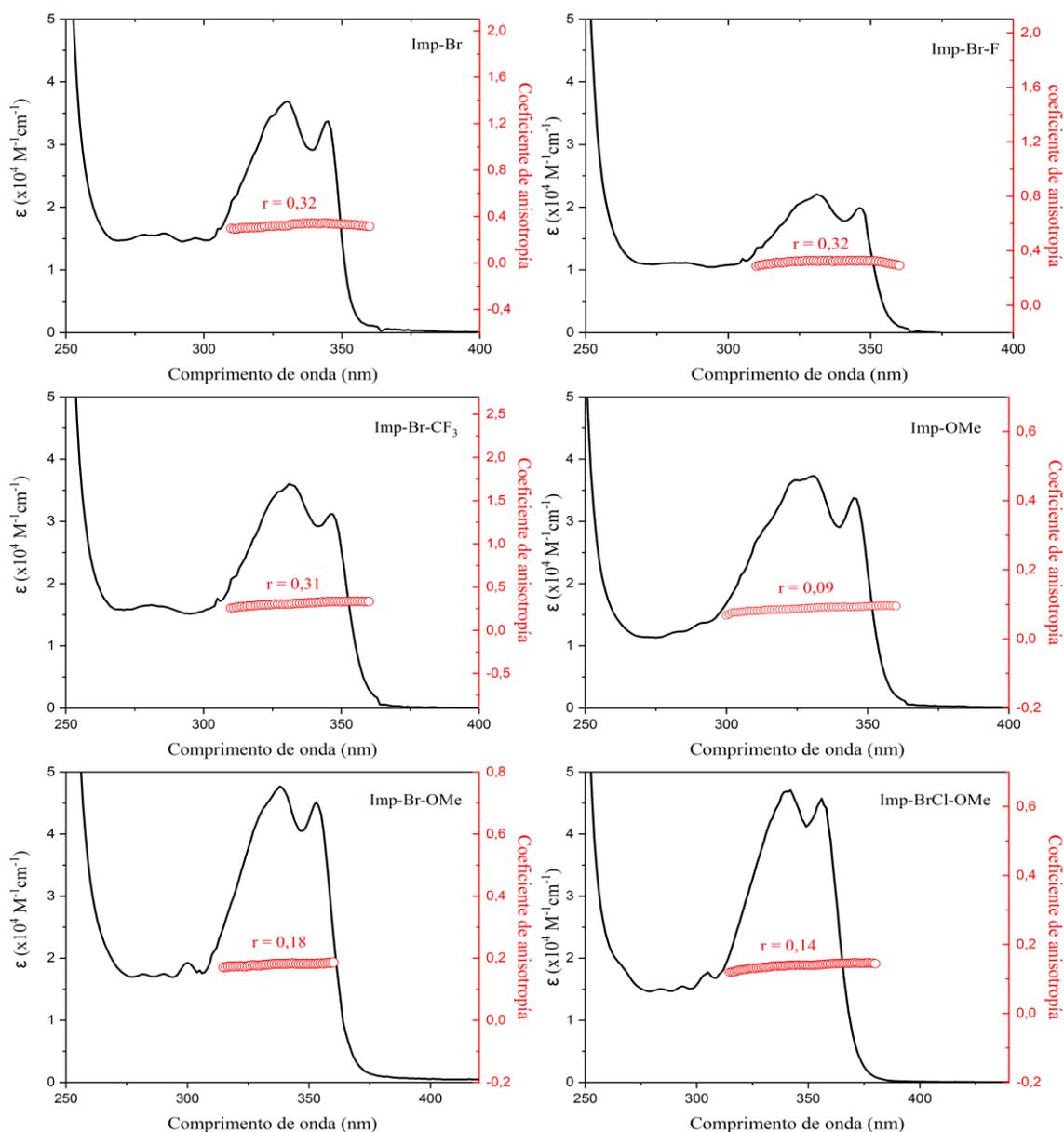


Figura 15 - Distribuição espectral do coeficiente de anisotropia obtido para cada derivado
Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 15 são exibidos os espectros do coeficiente de anisotropia obtidos para cada amostra, os quais foram calculados no intervalo espectral de onda de 310 até 360 nm aproximadamente, valores correspondentes à banda de absorção de menor energia. Os resultados mostram que todas as moléculas apresentam um valor de r constante dentro da região

espectral analisada. Portanto, pode-se afirmar que os desdobramentos observados na banda de absorção estão associados a transições vibronicas para diferentes níveis do mesmo estado eletrônico.

4.3 Momento de dipolo de transição

O momento de dipolo de transição para o primeiro e segundo estado excitado (μ_{01} e μ_{02}) foi calculado fazendo a decomposição gaussiana das bandas do espectro de absorção por um fóton.

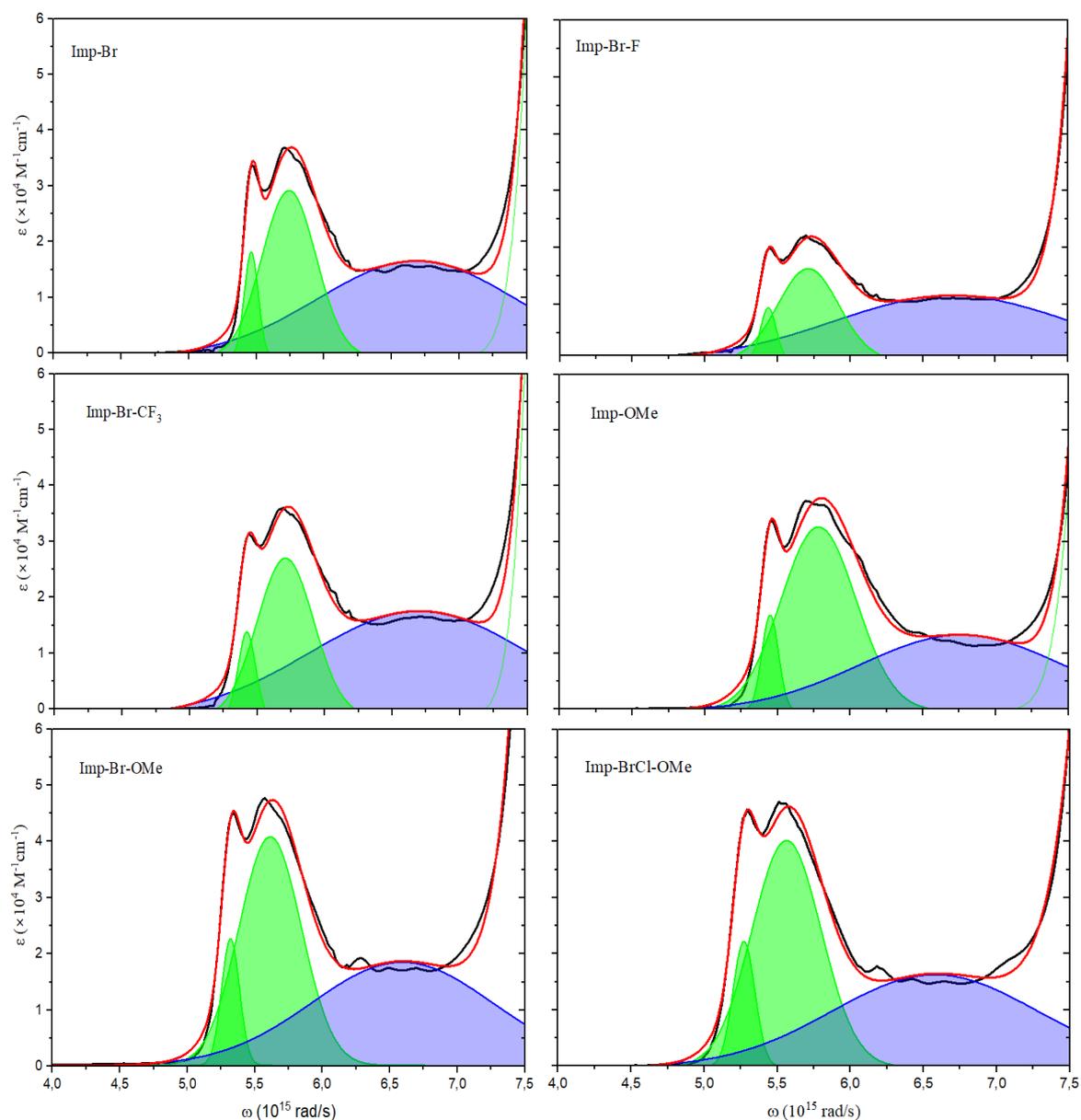


Figura 16 - Decomposição gaussiana (linhas verdes e azuis) do espectro de absorvidade molar das moléculas de imidazo[4,5-b]piridina.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 16 mostra o espectro de absorvidade molar (linha preta) em função da frequência de transição (ω em rad/s). Além disso, também pode-se observar as gaussianas utilizadas para realizar o ajuste (linha vermelha) da região espectral da banda de absorção de menor e maior energia (gaussianas de área ressaltada em verde e azul). Aplicando a equação (3.5.2), com os valores encontrados da área embaixo da curva e a frequência central de transição correspondentes para as transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$, foi possível encontrar os valores dos momentos de dipolo de transição μ_{01} e μ_{02} reportados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores do momento de dipolo de transição do primeiro e segundo estado excitado calculado para cada um dos derivados.

Amostra	Imp-Br	Imp-Br-F	Imp-Br-CF ₃	Imp-OMe	Imp-Br-OMe	Imp-BrCl-OMe
μ_{01} (D)	6.0 ± 0.6	4.5 ± 0.4	6.2 ± 0.6	7.0 ± 0.7	7.4 ± 0.7	7.6 ± 0.7
μ_{02} (D)	7.0 ± 0.7	5.9 ± 0.6	7.5 ± 0.7	6.0 ± 0.6	7.0 ± 0.7	6.8 ± 0.6

Fonte: Elaborada pelo autor

Os cálculos realizados indicaram uma baixa dispersão nos valores do momento de dipolo de transição entre os estados fundamental e o primeiro excitado (μ_{01}) para todas as amostras, exceto para Imp-Br-F. No entanto, vale destacar que o grupo de amostras A-Imp-D apresentaram valores de μ_{01} acima de 7 Debyes, um comportamento associado ao aumento do deslocamento eletrônico presente em estruturas do tipo $D - \pi - A$.^{70,72}

Os valores calculados para μ_{01} e μ_{02} estão em concordância com o espectro de absorção de cada um dos derivados (conforme mostrado na Figura 13), bem como com outros valores reportados para moléculas de estruturas semelhantes.^{27,47,49} Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que o momento de dipolo de transição apresenta uma relação direta com a probabilidade de transição eletrônica e com a intensidade de absorção da luz, fatores também relacionados com a estrutura eletrônica do material.^{17,76} Portanto, quanto maior a intensidade de absorção, maior será o momento de dipolo de transição.

4.4 Eficiência quântica de fluorescência

A eficiência quântica foi calculada para todos os derivados, usando como referência dois derivados de imidazopiridina usados em outro trabalho, com valores de eficiência quântica calculadas de 99% e 76% respectivamente.^{27,49} Para realizar a medição, os espectros de

absorção e fluorescência foram novamente coletados. Cabe ressaltar que as amostras foram diluídas até atingir uma absorbância no pico de absorção entre 0,2 e 0,5 para evitar o fenômeno de reabsorção. Na sequência, calcularam-se os valores da eficiência aplicando a equação (3.5.5), os quais se mostram na Tabela 4.

Tabela 4-Valores calculados para eficiência quântica de fluorescência.

Amostra	Imp-Br	Imp-Br-F	Imp-Br-CF ₃	Imp-OMe	Imp-Br-OMe	Imp-BrCl-OMe
ϕ_f (%)	2,3	18	1,4	66	25	34

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como análise geral, os valores calculados indicaram que a presença simultânea de grupos doadores e aceptores de elétrons, aumenta consideravelmente o valor da eficiência quântica de fluorescência (ϕ_f), o que pode estar associado as características estruturais da molécula, como a presença da ligação tripla, alta conjugação eletrônica e planaridade. Contrariamente, as moléculas com apenas grupos aceptores de elétrons exibiram valores menores do que 5%, com a exceção de Imp-Br-F que apresentou um valor de ϕ_f de 18%. Este comportamento pode indicar que a presença desses grupos aceptores promove processos de decaimento não radioativo ou provoca a distorção estrutural na molécula diminuindo a eficiência quântica.^{47,51}

4.5 Diferença de momento de dipolo permanente

Medidas de deslocamento solvatocrômico foram realizadas para a obtenção da diferença de momento de dipolo permanente entre o estado fundamental e os estados excitados S_1 e S_2 . Com o objetivo de medir a dependência do deslocamento de Stokes ($\Delta\nu$) com a polaridade do solvente (função de polarizabilidade de Onsager (F)), foram coletados os espectros de absorção e fluorescência para cada um dos derivados, diluídos em 5 solventes com distintas polaridades. Assim é possível avaliar como a interação do solvente com a molécula afeta a energia e, portanto, o comprimento de onda necessário para realizar a transição eletrônica entre os estados permitidos.

Para obter os espectros de absorção e fluorescência mostrados na Figura 17, cada amostra foi colocada em cubetas de 1 e 10 mm e diluídas em DMSO, Diclorometano (DCM), Etanol, Metanol e clorofórmio.

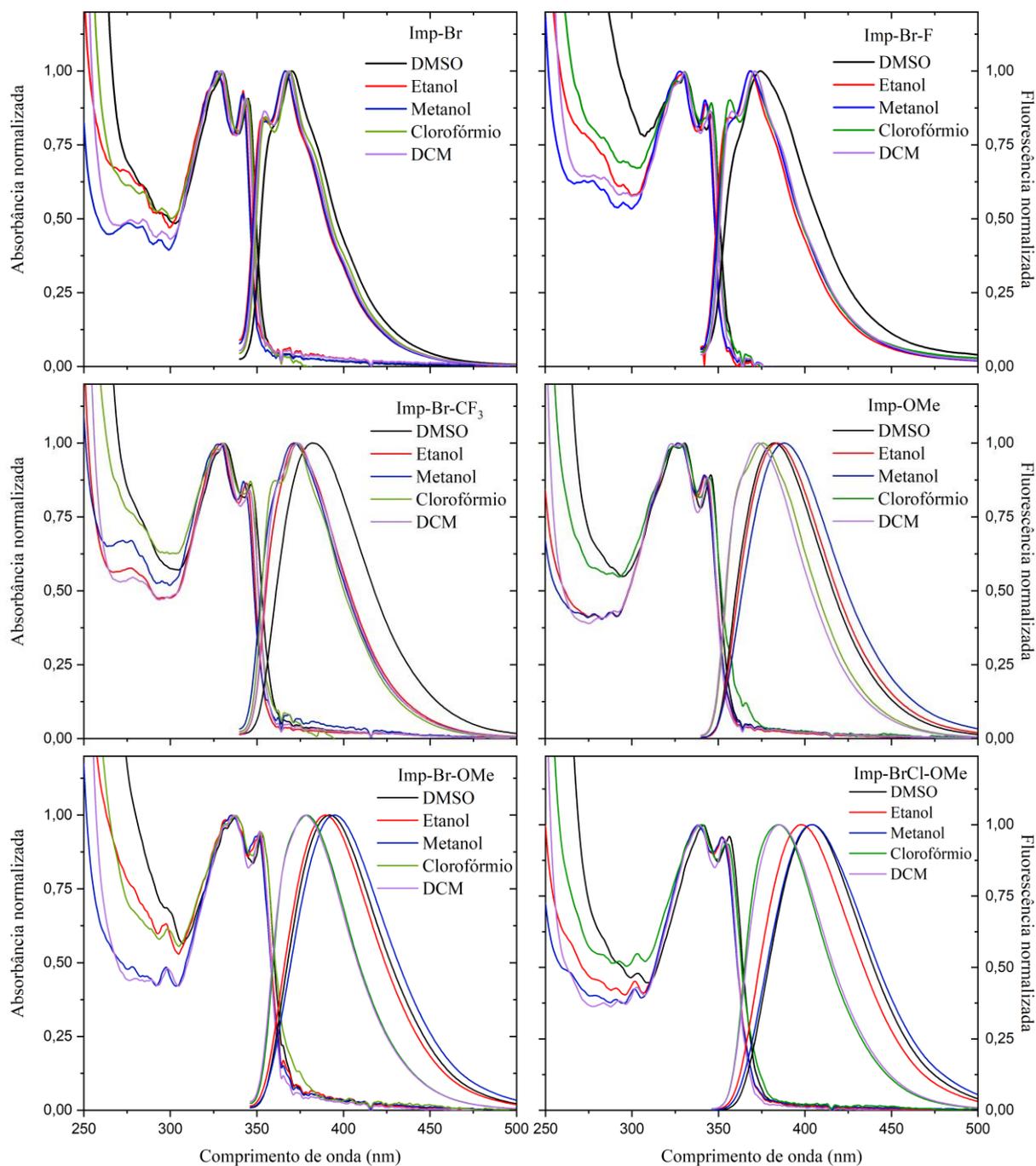


Figura 17 - Espectros de absorção e fluorescência normalizada dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina diluídos em diferentes solventes.

Fonte: Elaborada pelo autor

Calculando os valores do deslocamento de Stokes e graficando em função do valor da função de polaridade de Onsager para cada solvente (0.52, 0.58, 0.61, 0.29 e 0.43 seguindo a ordem mostrada na Figura 17) é possível obter a relação $\Delta\nu/\Delta F$. O ajuste linear feito para cada derivado, assim como os valores obtidos são mostrados na Figura 18.

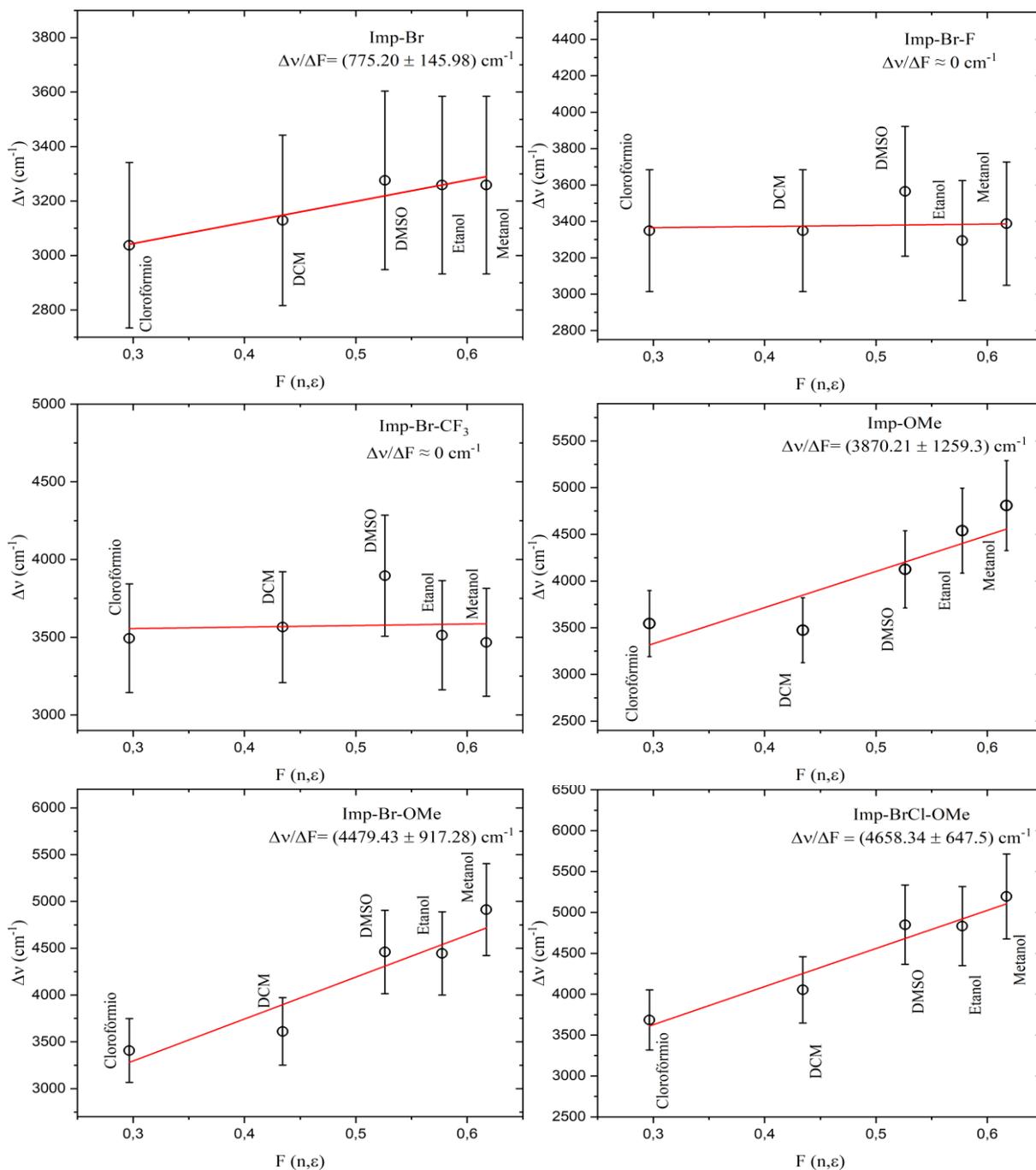


Figura 18-Ajuste linear (linha vermelha) para o deslocamento de Stokes em função da função de polaridade do solvente

Fonte: Elaborada pelo autor

A partir da Figura 18, pode-se observar que as amostras do grupo A-Imp-A, que possuem a presença bilateral de grupos aceitadores (Imp-Br-F e Imp-Br- CF_3), apresentaram uma variação quase nula da posição espectral dos picos de emissão e absorção da banda de menor energia, independentemente da polaridade do solvente ($\Delta\nu/\Delta F \approx 0$). Por outro lado, os derivados Imp-Br, Imp-OMe, Imp-Br-OMe e Imp-BrCl-OMe apresentaram um aumento do deslocamento de Stokes de acordo com a função da polaridade de Onsager (com valores entre

3800 e 4800 cm^{-1}), indicando a presença de um estado excitado polar.^{72,76} É importante mencionar que não foi possível observar uma variação específica no comprimento de onda de máxima absorção da banda de maior energia, tornando impossível o cálculo do valor do coeficiente $\Delta\nu/\Delta F$ e, conseqüentemente, de $\Delta\mu_{02}$.

Os valores da diferença de momento de dipolo permanente entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado ($\Delta\mu_{01}$) foram calculados aplicando a equação de Lippert-Mattaga (equação (3.5.8)). No cálculo, utilizou-se o valor do volume da cavidade (Vol) obtido através da aproximação de superfície esférica de Vander-Waals, em que o volume molecular é considerado uma esfera de raio cúbico a^3 em \AA^3 .^{76,92} Os valores de $\frac{\Delta\nu}{\Delta F}$, a^3 e $\Delta\mu_{01}$ para cada derivado de imidazo[4,5-b]piridina estão listados na Tabela 5.

Tabela 5- Parâmetros utilizados no cálculo da diferencia de momento de dipolo permanente.

Amostra	Imp-Br	Imp-Br-F	Imp-Br-CF ₃	Imp-OMe	Imp-Br-OMe	Imp-BrCl-OMe
$\frac{\Delta\bar{\nu}}{\Delta F}$ (cm^{-1})	775	65	98	3870	4480	4660
a^3 (\AA^3) (QCC)	110.6	112.4	121.2	112.5	119.7	124.6
$\Delta\mu_{01}$ (D)	4.1	1.2	1.5	9.3	10.3	11.8

Fonte: Elaborada pelo autor

Observou-se um aumento no valor de $\Delta\mu_{01}$ para as amostras com grupos doadores e aceitadores na estrutura molecular, sendo maior naquelas que possuem a combinação entre os grupos halogênios brometo e cloreto com o grupo metoxy (Imp-Br-OMe e Imp-BrCl-OMe especificamente). O comportamento observado está em acordo com os valores do deslocamento de Stokes e as intensidades de absorção das moléculas estudadas. Por outro lado, para as amostras com dois grupos aceitadores na sua estrutura molecular, os valores de $\Delta\mu_{01}$ indicam um baixo deslocamento de carga entre o estado fundamental e primeiro excitado, com uma diferença de momento de dipolo apenas maior do que 1 D. Normalmente, a presença de grupos aceitadores de carga, especificamente numa estrutura $A - \pi - A$, provocam um aumento no valor de $\Delta\mu_{01}$. Isso deve-se ao fato que os grupos aceitadores inseridos perifericamente numa estrutura π conjugada aumentam a polaridade do sistema, apoiando uma movimentação de carga maior entre o estado fundamental e primeiro excitado.^{28,35,48} Portanto, era esperado que as moléculas Imp-Br-F e Imp-Br-CF₃ apresentassem um valor de $\Delta\mu_{01}$ mais alto.⁶⁷ Como um

estudo complementar realizou-se o cálculo dos orbitais moleculares para observar como se dá a distribuição de carga ao longo da estrutura molecular e como esta é afetada pela presença dos grupos periféricos.

4.6 Orbitais moleculares de fronteira HOMO LUMO

A Figura 19 mostra a distribuição eletrônica do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO – do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO - do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Primeiramente, observou-se que a transição principal envolve a distribuição eletrônica ao longo de toda a estrutura, mantendo a nuvem eletrônica no mesmo plano molecular (transições $\pi \rightarrow \pi^*$).

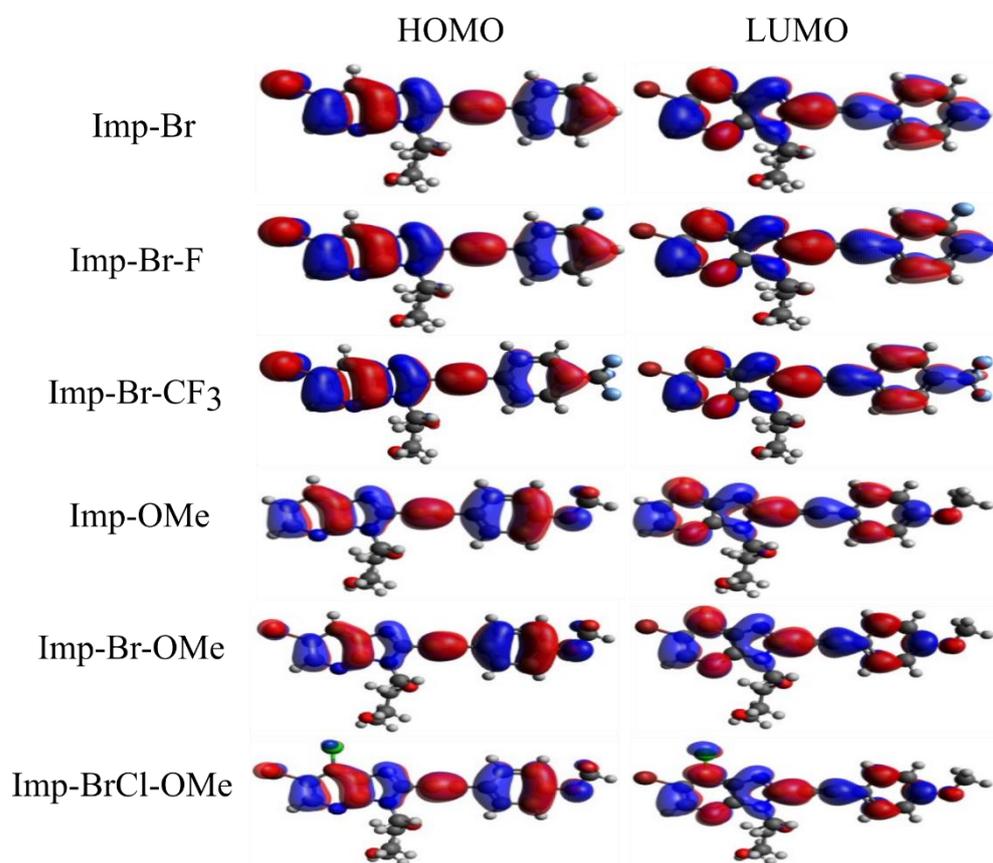


Figura 19- Orbitais HOMO-LUMO calculados no meio solvente para todos os derivados em estúdio
Fonte: Elaborada pelo autor

Ressalte-se que a excitação principal HOMO-LUMO para as amostras Imp-Br, Imp-Br-F e Imp-Br-CF₃ é feita predominantemente por excitação local.^{66,109} Além disso, observa-se que unicamente é produzido um deslocamento de carga por parte do átomo de Bromo para o núcleo

da imidazopiridina, enquanto que os grupos flúor e trifluorometil (F e CF₃) não geram um efeito significativo na distribuição da nuvem eletrônica. Da mesma forma, a excitação para o Imp-OMe, Imp-Br-OMe e Imp-BrCl-OMe é descrita por excitação local, porém com uma maior contribuição dos grupos periféricos. Este resultado está de acordo com a diferença de energia ou *gap* energético ($\Delta E_{H \rightarrow L}$) e momento de dipolo permanente do estado fundamental (μ_{00}), calculados para todos os derivados, ao quais se mostram na Tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros obtidos nos cálculos de química quântica.

Amostra	Imp-Br	Imp-Br-F	Imp-Br-CF ₃	Imp-OMe	Imp-Br-OMe	Imp-BrCl-OMe
$\Delta E_{H \rightarrow L}$ (eV)	4.365	4.352	4.296	4.258	4.168	4.111
μ_{00} (D)	5.76	5.60	2.77	4.48	7.19	7.83

Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados apresentados na Figura 19, em particular para as amostras Imp-Br-F e Imp-Br-CF₃, confirmam a hipótese de que os grupos F e CF₃ não possuem uma participação significativa no processo de absorção da molécula. Além disso, é importante notar que o valor do momento de dipolo permanente no estado fundamental da Imp-Br-CF₃ é menor em comparação com as demais amostras, o que indica uma distribuição mais uniforme das cargas elétricas no estado fundamental, resultando em uma menor tendência à interação com campos elétricos externos, explicando assim os valores de $\Delta\mu_{01}$ obtidos na medida de solvatocromismo.

4.7 Absorção de dois fótons

Com as medidas de solvatocromismo e o cálculo das diferenças de momento de dipolo permanente, finalizam-se a caracterização das propriedades fotofísicas lineares do material e a obtenção dos parâmetros para o modelo de soma de estados essenciais. Com isso, é possível passar às medidas de absorção não linear, especificamente a obtenção do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons (σ_{A2F}) através técnica de varredura z.

Aplicou-se a técnica de varredura-z na configuração de abertura aberta, colocando cada um dos derivados em uma concentração da ordem 10^{-2} mol/L, em cubetas de quartzo de 2 mm de caminho óptico. O espectro da seção de choque de absorção de dois fótons para todos os derivados de imidazo[4,5-b]piridina são apresentados na Figura 20.

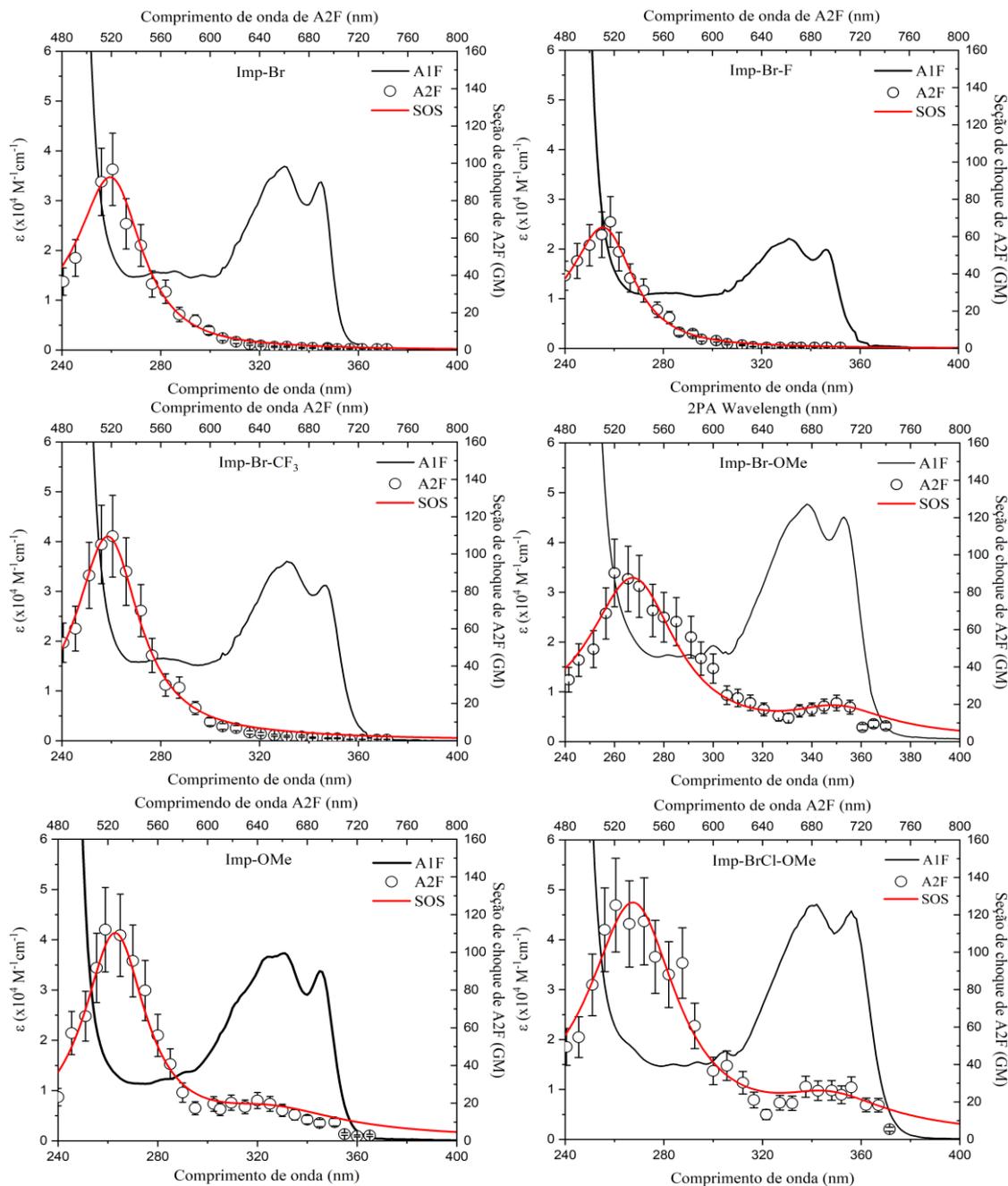


Figura 20 - Espectro de absorção linear (linha preta), espectro de seção de choque de A2F (pontos pretos) e modelamento teórico SOS (linha vermelha)

Fonte: Elaborado pelo autor

As moléculas estudadas apresentaram valores máximos da σ_{A2F} que variam entre 70 e 130 GM. Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que o comportamento das amostras varia em função da natureza dos grupos periféricos inseridos na estrutura. As amostras com configuração do tipo A-Imp-A apresentam uma única banda de σ_{A2F} , observada na região entre 510 e 520 nm. Além disso, tomando como referência a amostra Imp-Br, observa-se que os grupos aceitadores de elétrons ligados nas posições *meta* e *para* da estrutura principal, afetam

unicamente a intensidade do pico máximo da seção de choque e não a posição espectral, mostrando um aumento para o grupo CF_3 e uma diminuição para o grupo F, com valores de σ_{A2F} de 110 e 79 GM respectivamente. Como resultado geral, neste grupo de amostras a posição do pico máximo da seção de choque coincide espectralmente com o comprimento de onda da transição $S_0 \rightarrow S_2$, indicando que o estado eletrônico é acessível pela absorção de um e dois fótons. Entretanto, também é possível observar que na região da banda de menor energia, correspondente a transição $S_0 \rightarrow S_1$, os valores da σ_{A2F} são quase nulos. Baseando-se nas observações e levando em conta o discutido sobre as regras de seleção (capítulo 2.4), pode-se afirmar que as amostras A-Imp-A possuem um certo grau de simetria na distribuição de carga,^{66-67,109} o qual explica a forma característica observada no espectro de σ_{A2F} .

O espectro de A2F do segundo grupo de moléculas, de estrutura dipolar A-Imp-D, revela a presença de duas bandas de A2F. A primeira banda de menor intensidade encontra-se espectralmente posicionada sobre a região da transição $S_0 \rightarrow S_1$ com um valor máximo de até 30 GM. Por outro lado, a segunda banda de maior intensidade, com valores da σ_{A2F} entre 110 e 130 GM, encontra-se localizada na mesma região espectral da transição $S_0 \rightarrow S_2$, da mesma forma que para o primeiro grupo de moléculas. Baseado no anterior, pode-se afirmar que os estados eletrônicos S_1 e S_2 são igualmente acessíveis pela absorção de um e dois fótons. Esse comportamento é normalmente encontrado em moléculas com distribuição de carga não-centrossimétrica.^{28,50} Por outro lado, em comparação com o primeiro grupo de moléculas, as amostras Imp-OMe, Imp-Br-OMe e Imp-BrCl-OMe apresentaram um aumento no valor máximo da seção de choque de A2F. Esse aumento no valor da σ_{A2F} é esperado para moléculas com estrutura dipolar $A - \pi - D$, já que esse tipo de molécula é caracterizada por possuir uma alta polarizabilidade, o que se reflete num aumento no momento dipolar intramolecular e, conseqüentemente, da seção de choque.⁶⁶⁻⁶⁷

Em seguida, aplicou-se o modelo de soma de estados essenciais, como apresentado na seção 2.5, para realizar o ajuste dos dados experimentais obtidos através da técnica de varredura-z (espectro de linha vermelha na Figura 20). Inicialmente, o ajuste foi feito para um sistema de três níveis, como descrito pela expressão (2.5.8). Porém, deve ser lembrado que dependendo da simetria estrutural ou de carga do material, os termos da diferença de momento de dipolo permanente dos estados excitados superiores, neste caso $\Delta\mu_{02}$, são considerados ou não. Portanto, para as primeiras três amostras, foi aplicado o modelo SOS considerando as moléculas como centrossimétricas,⁵⁷ usando como parâmetros de entradas os momentos de dipolo de transição e permanentes calculados previamente. Como parâmetro de ajuste, foi

estabelecido unicamente o termo de acoplamento entre o primeiro e segundo estado excitado, denominado μ_{12} . Por outro lado, as moléculas do segundo grupo mostraram um comportamento mais parecido com moléculas de natureza não-centrossimétricas,¹¹⁰⁻¹¹¹ pelo que são considerados todos os termos da equação (2.5.8). Porém, deve ser lembrado aqui que através das medidas de solvatocromismo não foi possível observar o deslocamento da banda de absorção de maior energia, tendo em vista que o erro acumulativo do valor obtido para a diferença de momento de dipolo $\Delta\mu_{02}$ superava 30%. Finalmente, foi aplicado o modelo SOS com os parâmetros de entrada calculados respectivamente, e deixando como parâmetros de ajuste os dois termos μ_{12} e $\Delta\mu_{02}$. Como uma solução alternativa, tomou-se como referência o valor de $\Delta\mu_{02}$ reportado no trabalho feito por *Zucolotto et al.*,⁴⁹ no qual realizou-se o estudo das propriedades ópticas não lineares em derivados de imidazopiridina que compartilham uma grande porcentagem da estrutura molecular, diferindo unicamente no grupo aceitador ligado ao *core*. O resumo dos resultados obtidos pela técnica de varredura-z e a aproximação teórica é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7-Valores teóricos e experimentais obtidos no cálculo da seção de choque de A2F.

Amostra	Imp-Br	Imp-Br-F	Imp-Br-CF ₃	Imp-OMe	Imp-Br-OMe	Imp-BrCl-OMe
$\lambda_{2PA}^{S_{02}}$ (nm)	520	515	520	510	510	510
$\lambda_{2PA}^{S_{01}}$ (nm)	NA	NA	NA	640	690	700
$\sigma_{2PA}^{S_{02}}$ (GM)	96 ± 9.6	79 ± 8	110 ± 11	105.6 ± 10.5	110 ± 11	129 ± 12.9
$\sigma_{2PA}^{S_{01}}$ (GM)	~ 1	~ 1	~ 1	21.4 ± 2.1	20 ± 2	26.1 ± 2.6
$\Delta\mu_{02}^{SOS}$ (D)	-----	-----	-----	9±1.8	9.5±1.9	10.2±2.04
μ_{12}^{SOS} (D)	12 ± 2.4	10 ± 2	12 ± 2.4	6 ± 1.8	6.3 ± 2	6.8 ± 2.4

Fonte: Elaborada pelo autor

Como resultado principal, ressalta-se a boa compatibilidade entre os resultados experimentais e o modelo teórico obtidos para todos os derivados. Por outro lado, os valores numéricos indicam que as moléculas com uma estrutura mais simétrica apresentam um maior acoplamento entre os estados excitados S_1 e S_2 , com valores de μ_{12} entre 10 e 12 Debyes. Além disso, observe-se que, de acordo com o SOS, a transição eletrônica do primeiro estado

excitado para o segundo estado excitado é maior que a do estado fundamental para o primeiro estado excitado (devido que $\mu_{12} > \mu_{01}$). Da mesma forma, os valores encontrados no ajuste das moléculas de distribuição de carga não centrossimétrica indicam que existe um acoplamento menor entre os estados excitados S_1 e S_2 em comparação ao primeiro grupo (menor μ_{12}), sendo compensado por uma alta movimentação de carga entre o estado fundamental e segundo excitado, representado pelo valor de $\Delta\mu_{02}$.

4.8 Interpretação estatística usando análise de componentes principais

Como mencionado na seção 3.7, a análise de componentes principais é utilizada como um método exploratório, especialmente quando o conjunto de dados que compõe o espaço de variáveis é extenso e não é viável estabelecer correlações, nem extrair informação relevante de forma direta. É importante ressaltar que o PCA apresenta certas limitações quando o conjunto de dados inicial é pequeno. Isso ocorre devido à dependência da precisão no cálculo da matriz de covariância em relação ao tamanho do conjunto de dados, bem como à correlação entre as variáveis.^{101-102,104} Portanto, para um maior conjunto de dados, maior confiabilidade no modelo e precisão no cálculo das componentes principais.

Neste trabalho, a análise de componentes principais foi implementada para a interpretação dos dados espectroscópicos obtidos na caracterização óptica linear e não linear dos derivados de imidazo[4,5-b]piridina,^{106,112} especificamente como uma comparação das observações feitas com base nos resultados experimentais com os resultados observados no espaço de componentes. Da mesma forma, procura-se avaliar a possibilidade da construção de um modelo de projeção para facilitar a caracterização de novas amostras por meio das semelhanças com um grupo previamente estudado.¹¹³ Para isso, foi implementado o PCA com os dados experimentais dos espectros de absorção por um e dois fótons e com as propriedades fotofísicas caracterizadas.

4.8.1 PCA aplicado no espectro de absorção por um fóton

Inicialmente o PCA foi implementado utilizando os dados espectrais da AIF dos derivados estudados. A Figura 21 mostra o gráfico de variância explicada por cada componente principal. As componentes principais 1 e 2 representaram quase 100% da variância amostral, o que permitiu reduzir a dimensionalidade para dois (2D).

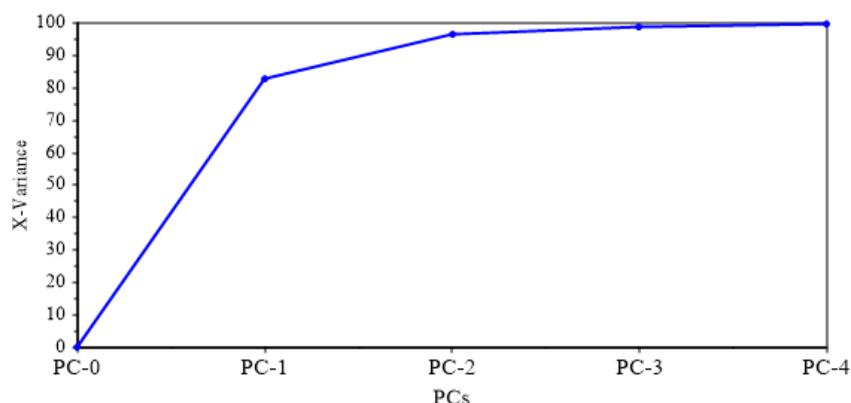


Figura 21-Variância acumulada em função do número de componentes principais
 Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura molecular foi incluída como variável categórica para facilitar a identificação do agrupamento do grupo amostral. Na Figura 22, são apresentados os gráficos de distribuição das amostras e das variáveis (*score plot* e *loadings plot* respectivamente). No gráfico de *score* é possível destacar que as amostras A-Imp-A exibem um maior agrupamento em comparação às A-Imp-D. Por outro lado, há uma sobreposição entre as amostras Imp-Br, Imp-Br-CF3 e Imp-OMe e Imp-Br-OMe com a Imp-BrCl-OMe, indicando uma grande similaridade nos valores espectrais dessas amostras.

Para compreender esses agrupamentos, é importante analisar em conjunto o gráfico de *loadings* (Figura 22 (b)). Nele, pode-se observar que a maior parte do espectro é compreendida por valores negativos nos componentes principais 1 e 2. Os picos observados no gráfico de *loadings* estão associados às posições espectrais com maior diferença entre as amostras estudadas. Dessa forma, dos dois gráficos pode-se ressaltar que as amostras Imp-Br, Imp-Br-CF3 e Imp-OMe apresentam uma maior similaridade na região espectral entre 300 e 340 nm, sendo essa diferença principalmente explicada pelo PC2. Da mesma forma, observa-se que as amostras Imp-Br-OMe e Imp-Br-Cl-OMe estão igualmente agrupadas, dessa vez ao longo da PC1, o que indica uma maior similaridade na região entre 330 e 370 nm. Finalmente, destaca-se que a amostra Imp-Br-F não apresenta proximidade com nenhuma das amostras estudadas, ou seja, esta possui a maior diferença nos dados analisados. É importante ressaltar que o agrupamento das amostras nos comprimentos de onda onde são observados esses picos corresponde significativamente ao comportamento observado nos espectros de A1F obtidos (ver Figura 14).

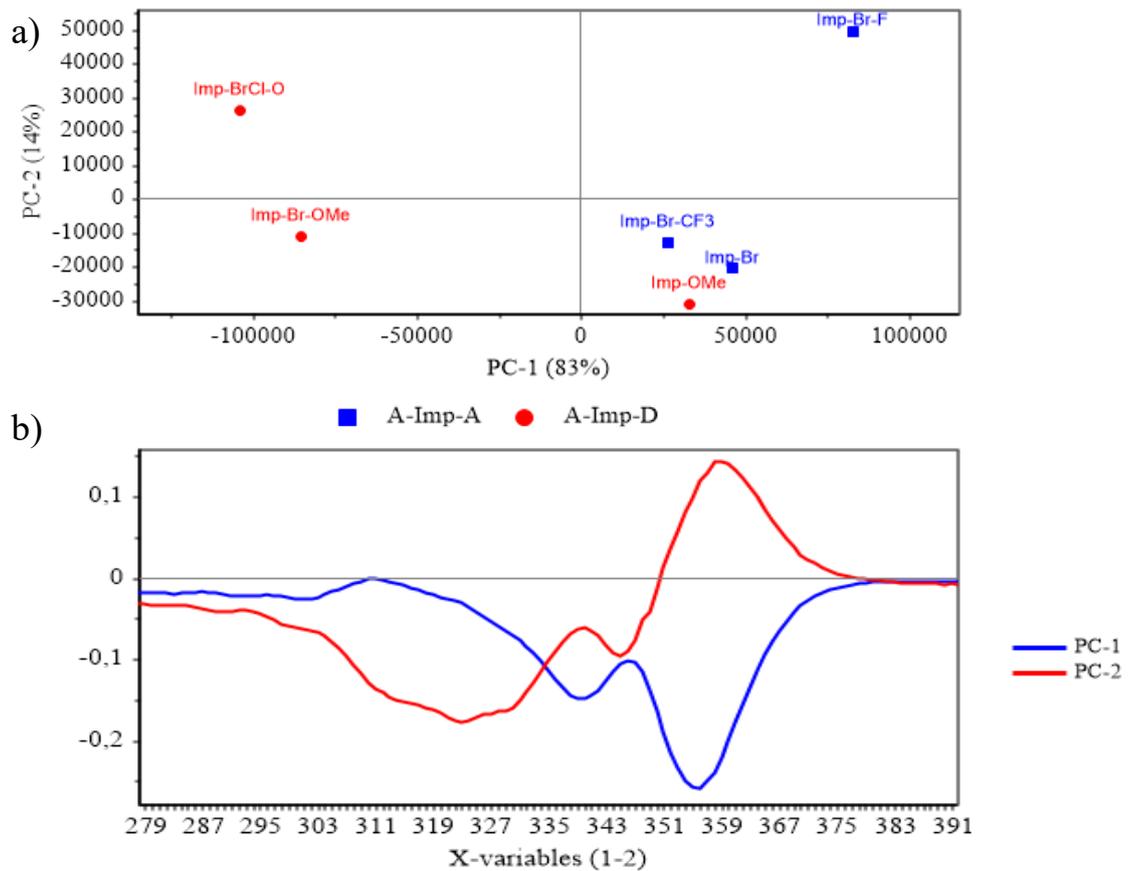


Figura 22-a) Gráfico de *scores* 2D (PC1 vs PC2) e b) gráfico de *loadings* 1D para a componente PC1 (linha azul) e PC2 (linha vermelha)

Fonte: Elaborada pelo autor

4.8.2 PCA aplicado no espectro de absorção por dois fótons

Em seguida, foi feita uma segunda análise, dessa vez aplicado no espectro da seção de choque de A2F obtida através da técnica de Z-scan. O conjunto de dados deste segundo modelo corresponde aos valores da σ_{A2F} na região de 480 até 730 nm, o que constitui um conjunto de dados menor em comparação ao modelo anterior (6 amostras por 24 comprimentos de onda). A Figura 23 mostra o gráfico da distribuição exponencial da porcentagem da variância explicada em função do número de componentes. Ressalte-se que para um total de duas componentes principais, a variância explicada é de 95%. Isso indica que é possível reduzir o sistema para apenas duas dimensões, uma vez que o modelo estatístico é capaz de explicar quase toda a variação dos dados.

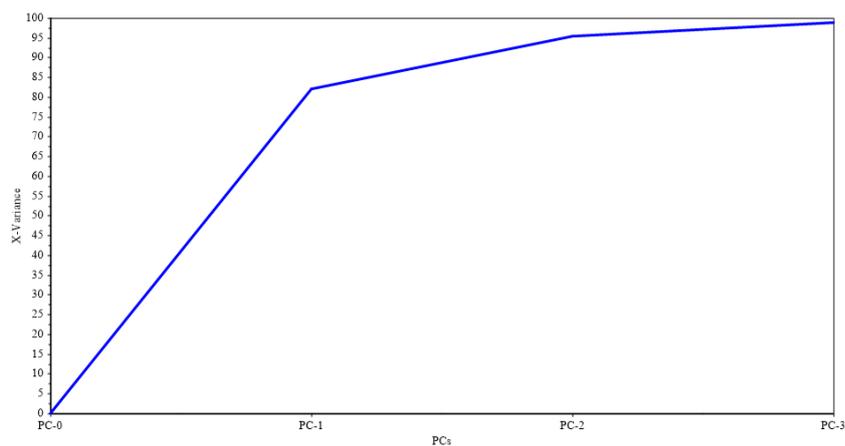


Figura 23-Variância acumulada em função do número de componentes principais
Fonte: Elaborada pelo autor

Os gráficos de *score* e *loading*, obtidos através dos dados espectroscópicos da seção de choque, são mostrados na Figura 24 a) e b).

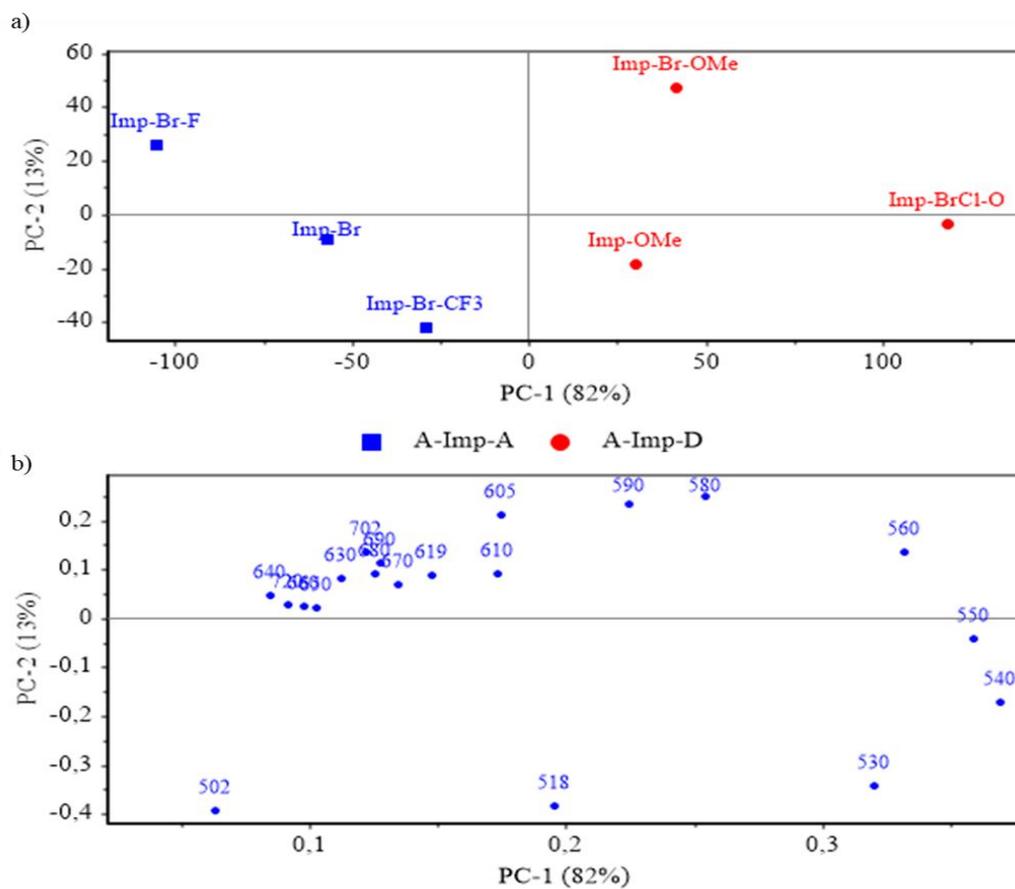


Figura 24- Gráfico de a) *scores* e b) *loadings* PC1 vs PC2 aplicado no espectro de A2F.
Fonte: Elaborada pelo autor

O gráfico de *score* (Figura 24a) indica que os derivados estudados estão predominantemente distribuídos ao longo do eixo principal da PC1. Além disso, é possível observar novamente a formação de agrupamentos das amostras quando classificadas de acordo com o tipo de estrutura (A-Imp-A e A-Imp-D). Ao analisar os agrupamentos amostrais, pode-se afirmar que as amostras Imp-Br e Imp-Br-CF₃, assim como Imp-OMe e Imp-Br-OMe, apresentam um comportamento semelhante, pois estão localizadas mais próximas no gráfico. Por outro lado, as amostras Imp-Br-F e Imp-BrCl-OMe se encontram mais distanciadas dos respectivos grupos, o que é associado a um comportamento diferente, neste caso dos valores espectrais da seção de choque de A2F. O gráfico de *loadings* (Figura 24b) mostra que todos os comprimentos de onda se encontram distribuídos sobre a parte positiva da componente principal PC1. Os comprimentos de onda posicionados na região espectral entre 600 e 780 nm mostram uma correlação positiva entre si. Adicionalmente, esse grupo de comprimentos apresenta uma correlação parcialmente negativa com 518 nm, que é a posição aproximada de máxima seção de choque para a maioria dos derivados. Todos os resultados observados nos gráficos de *score* e *loading* concordam com a distribuição espectral e os dados da seção de choque de A2F, reportados na Tabela 7.

Adicionalmente, foi realizado uma análise de componentes principais com os dados espectrais obtidos do modelo de soma de estados essenciais, com o objetivo de aumentar o tamanho do conjunto de dados e melhorar a credibilidade do modelo. Os resultados gráficos deste modelo alternativo (variância, *scores* e *loadings*) não são apresentados neste trabalho, tendo em vista que não foi observada uma variação significativa entre os resultados obtidos em relação ao modelo feito com os dados experimentais. Porém, é importante ressaltar que este modelo apresentou uma melhora na variância explicada para duas componentes principais, passando de 95% para 98%. Com respeito ao agrupamento das amostras, a tendência geral é mantida, com os dois grupos de amostras A-Imp-A e A-Imp-D separados ao longo do eixo principal da PC1. A única diferença apreciável é que o agrupamento entre as amostras de comportamento similar é mais evidente.

4.8.3 PCA aplicado nas propriedades espectroscópicas

Por último, foi aplicada a análise estatística PCA aos dados espectroscópicos medidos, com o objetivo de construir um modelo que possa ser utilizado como projeção para outras amostras.¹¹³ O conjunto de variáveis é composto principalmente pelos parâmetros obtidos na

caracterização absorptiva e emissiva dos derivados, incluindo os comprimentos de onda de máxima absorção e fluorescência para as transições eletrônicas S_1 e S_2 , juntamente com os respectivos valores do coeficiente de extinção molar ($\lambda_{max}(S_1), \lambda_{max}(S_2), Flu_{max}, \varepsilon(S_1)$ e $\varepsilon(S_2)$) na Figura 26). Igualmente, também foram considerados os demais parâmetros espectroscópicos, tais como o deslocamento de Stokes ($\Delta\nu$), o coeficiente de anisotropia (r), os momentos dipolares de transição e permanente de cada estado eletrônico permitido ($\mu_{01}, \mu_{02}, \mu_{00}, \Delta\mu_{01}$), entre outros. Devido a diferença na escala de medida de cada um dos parâmetros, foi necessário realizar um pré-tratamento dos dados.¹⁰¹

Considerando que os componentes principais são determinados com base nas direções de maior variação, em um conjunto de dados não padronizado, a determinação dos eixos principais será influenciada pela variável de maior magnitude. Portanto, o conjunto de dados foi padronizado subtraindo cada valor pela média amostral e dividindo pelo desvio padrão. Além disso, o conjunto total foi centralizado no valor da média populacional.

Na Figura 25 são apresentadas a variância explicada e a capacidade de predição para cada componente principal (representadas pelas linhas azul e vermelha, respectivamente). A variância acumulada até o componente principal PC2 é de 84%, o que representa uma diminuição em relação ao primeiro modelo aplicado; porém ainda é consideravelmente bom. No entanto, é importante ressaltar que a capacidade de predição do modelo dificilmente atinge 50% (até o PC2), o que significa que, mesmo que as componentes principais sejam capazes de explicar uma grande porcentagem da variância amostral, a qualidade da previsão do modelo é relativamente baixa. Essa diminuição tanto na variância explicada quanto na capacidade de predição do modelo está associada ao tamanho reduzido do conjunto de dados utilizados.

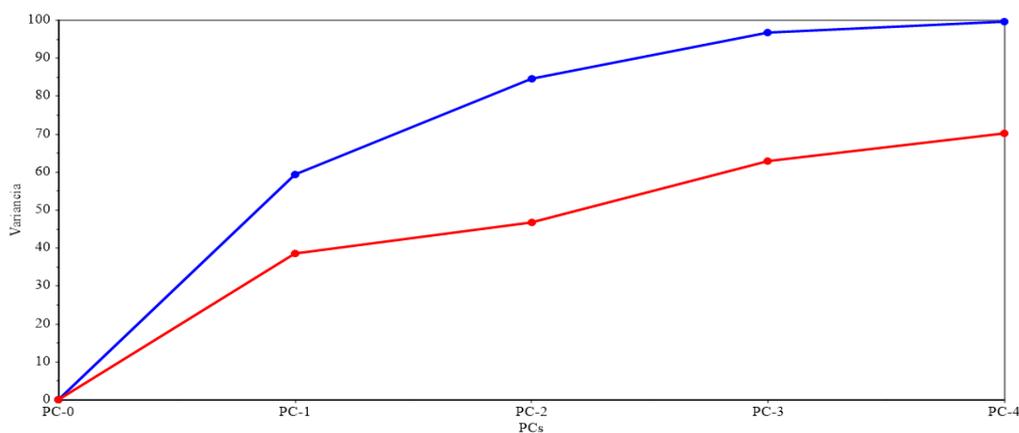


Figura 25- Curva de calibração (linha azul) e validação (linha vermelha) por componentes principais
Fonte: Elaborada pelo autor

Os gráficos de *scores* e *loadings* para este modelo estatístico são apresentados na Figura 26. Primeiramente, observa-se uma distribuição da maioria das amostras ao longo do eixo principal 1 com um melhor agrupamento em função do tipo de estrutura, em referência ao primeiro modelo (Figura 26a). Todas as amostras do primeiro grupo exibiram uma correlação positiva entre elas sobre o eixo positivo do PC1. Por outro lado, as amostras do segundo grupo encontram-se distribuídas no eixo negativo da componente principal PC1, com a exceção da Imp-OMe, que se encontra posicionada acima do eixo da componente principal PC2.

No que se refere à distribuição das variáveis, o gráfico de *loadings* (Figura 26b) revela que a maioria dos parâmetros espectroscópicos está concentrada ao longo do eixo da componente PC1, exibindo uma relação angular próxima de 90° . Isso indica uma correlação positiva entre eles. Além das correlações previamente esperadas, como aquela entre λ_{max} e Flu_{max} , pode-se observar uma forte correlação entre o valor do deslocamento de Stokes e o momento dipolar de transição. Da mesma forma, são evidenciadas correlações nulas e negativas entre a eficiência quântica de fluorescência, o coeficiente de anisotropia e a maioria dos parâmetros obtidos na caracterização absorptiva e emissiva das moléculas ($\lambda_{max}(s_1)$, $\lambda_{max}(s_2)$, Flu_{max} , $\varepsilon(s_1)$, etc).

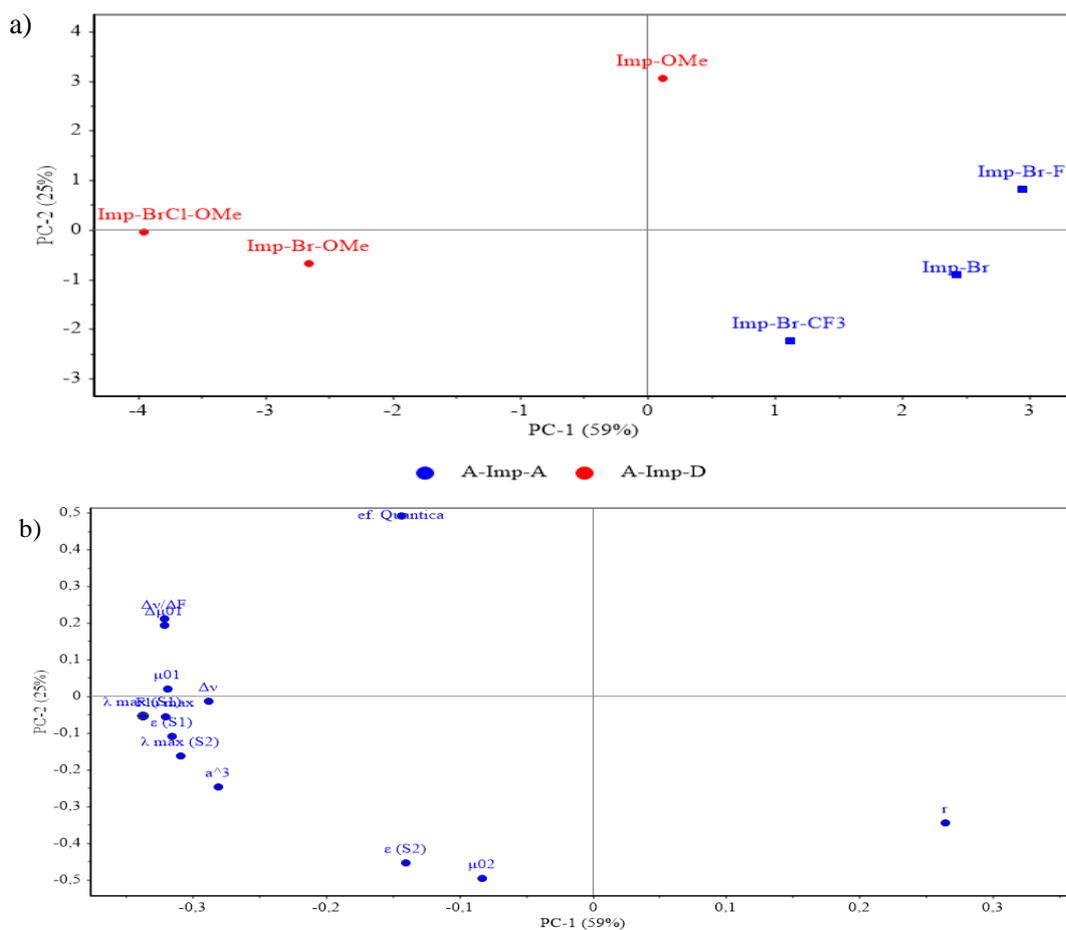


Figura 26- a) Gráfico de *scores* 2D (PC1 vs PC2) e b) gráfico de *loadings* PC1 vs PC2
 Fonte: Elaborada pelo autor

Uma forma de realizar uma visualização e interpretação unificada da distribuição de objetos e variáveis é a través do *Bi-plot*. Este é um gráfico que unifica ou superpõe os gráficos de *score* e *loading*, permitindo correlacionar objetos e variáveis, observando a proximidade dos pontos no plano de componentes. O *Bi-plot* obtido para o segundo modelo é apresentado na Figura 27.

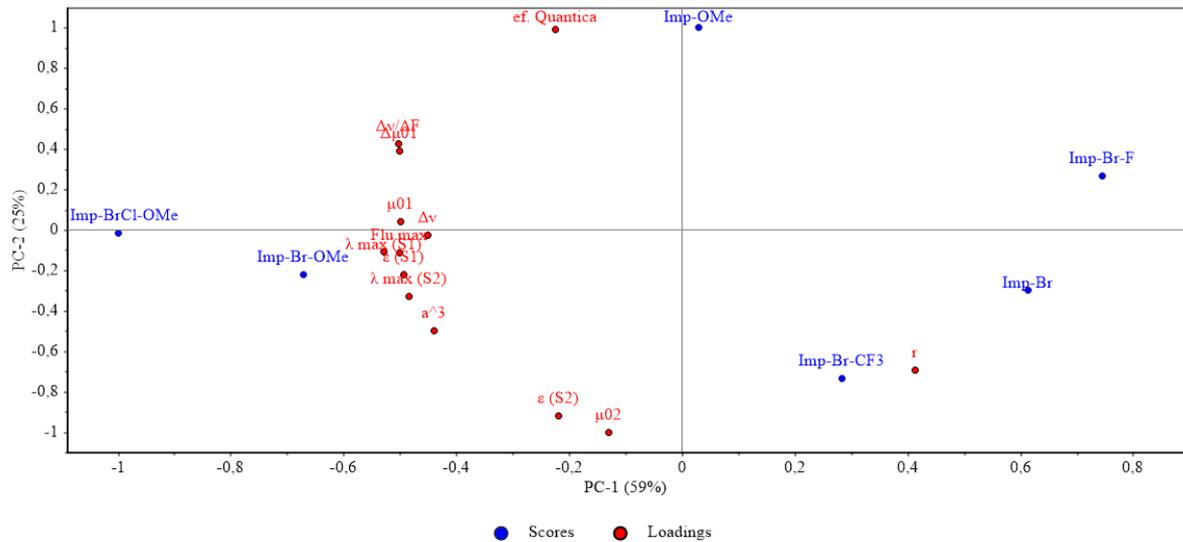


Figura 27-Bi-plot do modelo PCA aplicado as propriedades espectroscópicas dos 6 derivados de imidazo[4,5-b]piridina

Fonte: Elaborada pelo autor

A distribuição dos pontos indica que as amostras Imp-BrCl-OMe e Imp-Br-OMe apresentam uma correlação positiva com a maioria dos parâmetros ópticos. Da mesma forma, é observada uma correlação positiva entre as amostras do tipo A-Imp-A e o coeficiente de anisotropia, assim como entre a amostra Imp-OMe e a eficiência quântica de fluorescência. Essa correlação sugere que, para essas amostras ou grupo amostral específico, o valor da variável correlacionada será maior em comparação com outras amostras que apresentam correlações nulas ou negativas. Por outro lado, são observadas correlações nulas entre o momento dipolar de transição μ_{02} e todos os derivados estudados, com exceção da Imp-OMe. Isso indica que não há relação entre a molécula e o valor desse parâmetro.

A Figura 28 apresenta a variância explicada pelos componentes principais PC1 e PC2 para cada derivado, sendo uma das fontes de informação que permite verificar e credibilizar as agrupamentos do modelo de PCA. É possível observar que a maior parte da variância amostral está explicada pela componente PC1. Entretanto, as amostras Imp-Br-OMe e Imp-BrCl-OMe apresentam uma porcentagem de explicação muito baixa pelas duas componentes. Isso indica que essas amostras têm uma contribuição menor para a variação geral dos dados em comparação com os outros derivados.

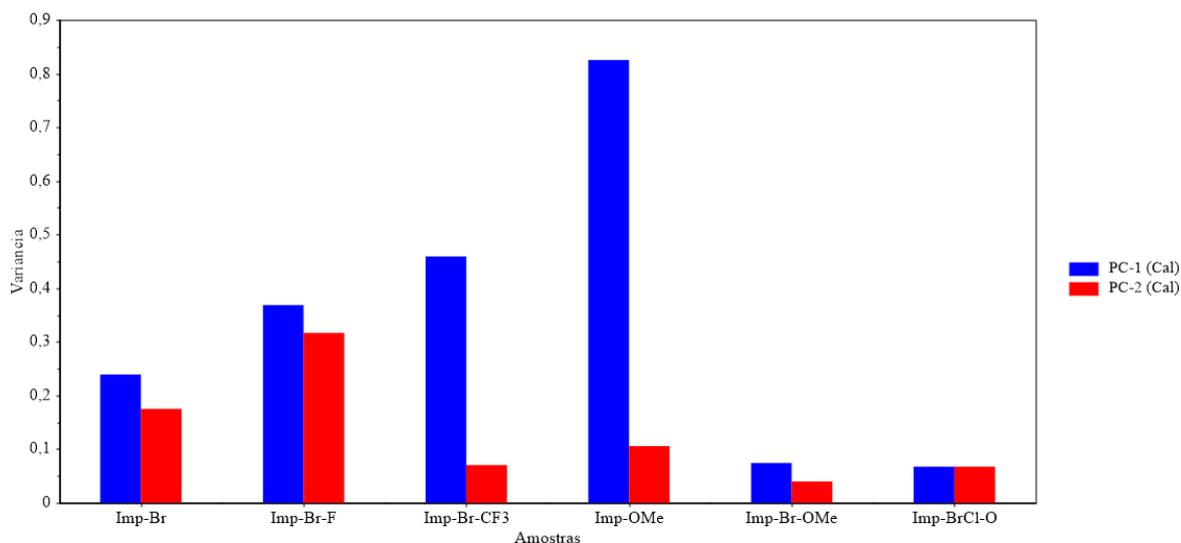


Figura 28- Variância explicada por componente principal para cada amostra
Fonte: Elaborada pelo autor

Embora para este último modelo estatístico os agrupamentos e correlações correspondam gradualmente ao observado nos processos experimentais, a variância explicada de cada componente e a capacidade de explicação para cada derivado são apenas razoáveis. Essa limitação está diretamente relacionada ao tamanho do conjunto de dados utilizado na construção do modelo. Portanto, em comparação aos outros dois modelos analisados, este último não seria a escolha mais adequada como base de projeção. No entanto, é válido mencionar que é possível obter melhorias significativas na variância explicada e na validade do modelo ao resolver o problema principal do tamanho limitado do conjunto amostral. Dessa forma, esse modelo poderia ser utilizado de maneira mais apropriada como uma técnica exploratória e preditiva.

5 CONCLUSÃO

Nesta dissertação, foi realizada a caracterização espectroscópica das propriedades lineares e não lineares de seis derivados de imidazo[4,5-b]piridina. O objetivo foi analisar como diferentes estruturas moleculares, formadas pela inserção de grupos periféricos, influenciam o comportamento da seção de choque de absorção de dois fótons. Utilizando técnicas espectroscópicas, foram caracterizadas as propriedades absorptivas e emissivas dos derivados, assim como outros parâmetros relacionados aos processos de distribuição de carga e a seção de choque de A2F.

Os resultados desta primeira parte indicaram que a presença dos grupos Brometo, Fluoreto e Trifluorometil nas estruturas do tipo A-Imp-A, não geram uma variação significativa nas propriedades absorptivas e emissivas do material, o que foi confirmado pelos valores observados do coeficiente de absortividade molar, deslocamento de Stokes, coeficiente de anisotropia e eficiência quântica de fluorescência. Por outro lado, os derivados de estrutura A-Imp-D, com a presença em conjunto do grupo metoxi com outros grupos de natureza aceitadora de elétrons como o Bromo e Cloro, apresentaram uma melhora significativa nas propriedades espectroscópicas, mostrando melhores propriedades absorptivas e emissivas em comparação com o primeiro grupo de moléculas. A partir dos resultados obtidos nos espectros de absorção e fluorescência e como parte dos parâmetros necessários para a aplicação do modelo de soma de estados essenciais, foram obtidos os valores do momento dipolar de transição e diferença de momento de dipolo permanente dos diferentes estados excitados. Os valores encontrados, mostraram uma diferença significativa no comportamento do segundo grupo de moléculas em relação ao primeiro, o que foi associado com uma diferença na simetria da distribuição de carga.

Foi realizada a obtenção experimental do espectro da seção de choque de A2F por meio da técnica de varredura Z. O ajuste feito através do modelo de soma de estados essenciais (SOS) mostrou uma grande concordância com os dados experimentais. Os espectros da seção de choque de A2F revelaram valores máximos entre 70 e 130 GM, sendo maior para as moléculas com grupos doadores e aceptadores na sua estrutura molecular (Imp-BrCl-OMe). Além disso, foi possível identificar uma segunda banda de absorção de dois fótons na região espectral equivalente à transição do estado fundamental ao primeiro estado excitado. Esse resultado confirmou a não simetria na distribuição de carga para o grupo de moléculas A-Imp-D. Em resumo, os valores máximos da seção de choque de A2F foram similares para os seis derivados

estudados, sendo as regras de seleção a principal diferença. Especificamente, o segundo grupo de moléculas exibiu transição permitida por absorção de um ou dois fótons ao primeiro e segundo estado excitado.

Referente aos resultados obtidos na aplicação da análise de componentes principais, observou-se uma grande concordância dos três modelos estatísticos com os dados espectroscópicos utilizados, obtendo variâncias explicadas ao redor do 97%, unicamente com duas componentes principais. Nos três modelos estatísticos observou-se uma distribuição dos derivados ao longo do eixo principal PC1, revelando as distintas correlações entre amostras e variáveis. Além disso, foi possível observar diversas associações entre derivados de ambos grupos, indicando semelhança tanto no espectro de absorção por um e dois fótons, como nos parâmetros fotofísicos. É importante ressaltar que, com o conjunto de dados apresentado, foi possível utilizar o PCA como um método de análise exploratória de dados, permitindo interpretação e análise dos resultados a partir de uma perspectiva diferente. No entanto, é válido mencionar que, devido ao tamanho reduzido do nosso conjunto de dados atual, não é possível estabelecer um modelo estatístico confiável para ser utilizado como base de projeção para novas amostras. No entanto, há a possibilidade de fortalecer a aplicação da análise de componentes principais como um modelo exploratório e preditivo de dados.

Desta forma conclui-se que este trabalho, permitiu aprofundar o conhecimento sobre as propriedades ópticas desse tipo de material, pouco estudado na literatura e que se encontrou promissor para ser utilizado nos distintos campos de aplicação da óptica não linear. Além disso, os resultados aqui apresentados representam um novo avanço para o desenvolvimento de novas pesquisas com estruturas moleculares diferentes, que possam explorar de forma distinta a influência das modificações estruturais nas propriedades ópticas deste material.

REFERÊNCIAS

- 1 FRANKEN, P. A. *et al.* Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.
- 2 GÖPPERT-MAYER, M. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. **Annalen der Physik**, v. 401, n. 3, p. 273–294, 1931.
- 3 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960.
- 4 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3rd ed. Amsterdam, Heidelberg: Elsevier, Academic Press, 2008.
- 5 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2003. (Wiley classics library).
- 6 SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of photonics**. 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2019. (Wiley series in pure and applied optics).
- 7 STEGEMAN, G. I.; STEGEMAN, R. A. **Nonlinear optics: phenomena, materials, and devices**. Hoboken, N.J: Wiley, 2012. (Wiley series in pure and applied optics).
- 8 WAYNANT, R. W.; EDIGER, M. N. (org.). **Electro-optics handbook**. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 2000. (Optical and electro-optical engineering series).
- 9 DEUBEL, M. *et al.* Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications. **Nature Materials**, v. 3, n. 7, p. 444–447, 2004.
- 10 STRICKLER, J. H.; WEBB, W. W. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. **Optics Letters**, v. 16, n. 22, p. 1780, 1991.
- 11 XU, L. *et al.* Recent progress in efficient organic two-photon dyes for fluorescence imaging and photodynamic therapy. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 19, p. 6342–6349, 2020.
- 12 KIM, D. *et al.* Two-photon in vivo imaging with porous silicon nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 29, n. 39, p. 1703309, 2017.
- 13 SANTOS, S. N. C. *et al.* Waveguides fabrication by femtosecond laser in Tb³⁺/Yb³⁺ doped CaLiBO glasses. **Optics & Laser Technology**, v. 140, n. 10, p. 107030, 2021.
- 14 GUO, B. *et al.* 2D layered materials: synthesis, nonlinear optical properties, and device applications. **Laser & Photonics Reviews**, v. 13, n. 12, p. 1800327, 2019.
- 15 WANG, J.; CHEN, Y.; BLAU, W. J. Carbon nanotubes and nanotube composites for nonlinear optical devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 40, p. 7425, 2009.

- 16 DE BONI, L.; S., D.; R. MENDONÇA, C. Nonlinear optical absorption of organic molecules for applications in optical devices. *In*: COSTA, N.; CARTAXO, A. (org.). **Advances in lasers and electro optics**. Rijeka: InTech, 2010. *E-book*. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-lasers-and-electro-optics/nonlinear-optical-absorption-of-organic-molecules-for-applications-in-optical-devices>. Acesso em: 24 maio 2023. DOI:10.5772/8641.
- 17 NEVES, U. M. *et al.* Two-photon absorption spectra of Salen dye complexes with azo dyes. **Chemical Physics Letters**, v. 441, n. 4–6, p. 221–225, 2007.
- 18 HE, G. S. *et al.* Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 4, p. 1245–1330, 2008.
- 19 VIVAS, M. G. **Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π -conjugados**. 2011. Tese (Doutorado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76131/tde-30092011-150524/>. Acesso em: 25 maio 2023. DOI:10.11606/T.76.2011.tde-30092011-150524.
- 20 CORRÊA, D. S. **Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectroscopia não linear e microfabricação**. 2009. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-18032009-101119/>. Acesso em: 23 maio 2023. DOI:10.11606/T.88.2009.tde-18032009-101119.
- 21 OTUKA, A. J. G. *et al.* Two-photon polymerization: functionalized microstructures, micro-resonators, and bio-scaffolds. **Polymers**, v. 13, n. 12, p. 1994, 2021.
- 22 BHAWALKAR, J. D.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, n 9, p. 1041, 1996.
- 23 MCCLAIN, W. M.; HARRIS, R. A. Two-photon molecular spectroscopy in liquids and gases. *In*: LIM, E. C. (ed.). **Excited states**. Berlin: Elsevier, 1977. p. 1–56. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780122272035500068>. Acesso em: 23 maio 2023. DOI:10.1016/B978-0-12-227203-5.50006-8.
- 24 MESSIER, J. *et al.* **Nonlinear optical effects in organic polymers**. Dordrecht: Springer, 1989.
- 25 HALES, J. M. *et al.* Resonant enhancement of two-photon absorption in organic molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, p. 3152–3152, 2004.
- 26 ALBOTA, M. *et al.* Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. **Science**, v. 281, n. 5383, p. 1653–1656, 1998.
- 27 COCCA, L. H. Z. *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.

28 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.

29 SUTRADHAR, T.; MISRA, A. Enhancement of nonlinear optical properties of indole based dyes through electron acceptor and π -linker for dye-sensitized solar cell applications. **Chemistry Select**, v. 4, n. 13, p. 3697–3705, 2019.

30 HU, H. **Third order nonlinearity of organic molecules**. Thesis (Doctor of Philosophy) - College of Optics and Photonics, University of Central Florida, Orlando, 2012. Disponível em: <https://stars.library.ucf.edu/etd/2207>. Acesso em: 30 abr. 2023.

31 ROS, M. B. Organic materials for nonlinear optics. *In*: NOVOA, J. J.; BRAGA, D.; ADDADI, L. (org.). **Engineering of crystalline materials properties**. Dordrecht: Springer, 2008. p. 375-390. (NATO science for peace and security series b: physics and biophysics). Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-6823-2_18. Acesso em: 25 maio 2023. DOI:10.1007/978-1-4020-6823-2_18.

32 ZOJER, E. *et al.* Two-photon absorption in quadrupolar π -conjugated molecules: influence of the nature of the conjugated bridge and the donor–acceptor separation. **Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 2668–2680, 2004.

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

34 ISHII, T. *et al.* A substituent effect on two-photon absorption of diphenylacetylene derivatives with an electron-donating/withdrawing group. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 8, p. 1688–1695, 2021.

35 ZUCOLOTTO COCCA, L. H. *et al.* Enhancement of optical properties of new purine nucleobases containing electron-donating and withdrawing peripheral groups. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: biology**, v. 234, p. 112524, 2022a.

36 HIGASIO, Y. S.; SHOJI, T. Heterocyclic compounds such as pyrroles, pyridines, pyrrolidins, piperdines, indoles, imidazol and pyrazins. **Applied Catalysis A: general**, v. 221, n. 1–2, p. 197–207, 2001.

37 KRISHNAMOORTHY, G.; DOGRA, S. K. Prototropic reactions of 2(2'-hydroxyphenyl)-3H-imidazo[4,5-b]pyridine in aqueous and organic solvents. **Journal of Luminescence**, v. 92, n. 1–2, p. 103–114, 2000.

38 CHEN, D. *et al.* Discovery of 3 *H* -Imidazo[4,5-*b*]pyridines as potent c-met kinase inhibitors: design, synthesis, and biological evaluation. **Chem Med Chem**, v. 7, n. 6, p. 1057–1070, 2012.

39 PAPADAKIS, G. *et al.* Synthesis of new imidazopyridine nucleoside derivatives designed as maribavir analogues. **Molecules**, v. 25, n. 19, p. 4531, 2020.

- 40 TOMCZUK, B. E. *et al.* 2-Phenyl-3H-imidazo[4,5-b]pyridine-3-acetamides as nonbenzodiazepine anticonvulsants and anxiolytics. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 34, n. 10, p. 2993–3006, 1991.
- 41 BAVETSIAS, V. *et al.* Imidazo[4,5- b]pyridine derivatives as inhibitors of aurora kinases: lead optimization studies toward the identification of an orally bioavailable preclinical development candidate. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 53, n. 14, p. 5213–5228, 2010.
- 42 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.
- 43 NIR, E. *et al.* Properties of isolated DNA bases, base pairs and nucleosides examined by laser spectroscopy. **European Physical Journal D**, v. 20, n. 3, p. 317–329, 2002.
- 44 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.
- 45 CHIN, W. *et al.* Tautomer contributions to the near UV spectrum of guanine: towards a refined picture for the spectroscopy of purine molecules. **European Physical Journal D**, v. 20, n. 3, p. 347–355, 2002.
- 46 NIR, E. *et al.* On the photochemistry of purine nucleobases. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 21, p. 5106–5110, 2001.
- 47 PELOSI, A. G. *et al.* Effect of peripheral groups on the two-photon brightness of (E)-3-benzyl-6-bromo-2-styryl-3H-imidazo[4,5-b]pyridine derivatives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 358, p. 119186, 2022a.
- 48 PELOSI, A. G. *et al.* Influence of electron-withdrawing groups in two-photon absorption of imidazopyridines derivatives. **Dyes and Pigments**, v. 198, p. 109972, 2022b.
- 49 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, 2022b.
- 50 ZUCOLOTTO COCCA, L. H. **Determinando os efeitos de absorção de dois fótons e suas relações com a estrutura molecular de derivados de polifluorenos, purinas e imidazopiridinas.** 2022. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-18082022-090321/>. Acesso em: 25 maio 2023. DOI:10.11606/T.76.2022.tde-18082022-090321.
- 51 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. Dissertação (Mestrado em Física Teórica e Experimental) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76134/tde-06042022-081507/>. Acesso em: 25 maio 2023. DOI:10.11606/D.76.2022.tde-06042022-081507.

52 WEINER, J.; HO, P. -T. **Light—matter interaction: fundamentals and applications**. New Jersey: Wiley, 2003. *E-book*. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527617883>. Acesso em: 25 maio 2023.

53 LI, T. E.; CHEN, H.-T.; SUBOTNIK, J. E. Comparison of different classical, semiclassical, and quantum treatments of light–matter interactions: understanding energy conservation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 3, p. 1957–1973, 2019.

54 DIPOLD, J. **Two-photon absorption studies in organic compounds and polymers**. 2019. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-28082019-143959/>. Acesso em: 25 maio 2023. DOI:10.11606/T.76.2019.tde-28082019-143959.

55 ROMERO, L. C. D.; ANDREWS, D. L. Effects of permanent dipole moments in high-order optical nonlinearity. **Journal of Physics B: atomic, molecular and optical physics**, v. 32, n. 9, p. 2277–2293, 1999.

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

57 OHTA, K. *et al.* Theoretical study of the two-photon absorption properties of several asymmetrically substituted stilbenoid molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 8, p. 084504, 2007.

58 BARROS, E. B. *et al.* Selection rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 73, n. 24, p. 241406, 2006.

59 GUPTA, V. P. (org.). **Molecular and laser spectroscopy: advances and applications**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2018.

60 ORR, B. J.; WARD, J. F. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. **Molecular Physics**, v. 20, n. 3, p. 513–526, 1971.

61 DROBIZHEV, M. *et al.* Describing two-photon absorptivity of fluorescent proteins with a new vibronic coupling mechanism. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 5, p. 1736–1744, 2012.

62 VIVAS, M. G. *et al.* Revealing the electronic and molecular structure of randomly oriented molecules by polarized two-photon spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 10, p. 1753–1759, 2013.

63 VIVAS, M. G.; MENDONÇA, C. R. Temperature effect on the two-photon absorption spectrum of all- *trans* - β -carotene. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 26, p. 7033–7038, 2012.

64 ZHANG, Q. *et al.* Nonlinear optical response and two-photon biological applications of a new family of imidazole-pyrimidine derivatives. **Dyes and Pigments**, v. 126, p. 286–295, 2016.

- 65 PRIYANKA, P. *et al.* Synthesis and characterization of two-photon active chromophores based on asymmetrically substituted tetrathienoacene scaffolds. **Dyes and Pigments**, v. 133, p. 65–72, 2016.
- 66 FARAJZADEH, N. *et al.* Nonlinear optical properties of peripheral symmetrically and non-symmetrically 4-(trifluoromethoxy)phenoxy substituted zinc phthalocyanines. **Synthetic Metals**, v. 266, p. 116440, 2020.
- 67 VIVAS, M. G. *et al.* Molecular structure – optical property relationships for a series of non-centrosymmetric two-photon absorbing push-pull triarylamine molecules. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 4447, 2014.
- 68 BARZOUKAS, M.; BLANCHARD-DESCE, M. Molecular engineering of push–pull dipolar and quadrupolar molecules for two-photon absorption: a multivalence-bond states approach. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 10, p. 3951–3959, 2000.
- 69 HALEY, J. E. *et al.* Photophysical properties of a series of electron-donating and -withdrawing platinum acetylide two-photon chromophores. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 3, p. 265–273, 2011.
- 70 MOHAMED, S. *et al.* Structure-properties relationships in triarylamine-based donor-acceptor molecules containing naphthyl groups as donor material for organic solar cells. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 9031, 2015.
- 71 UZHINOV, B. M.; KHIMICH, M. N. Conformational effects in excited state intramolecular proton transfer of organic compounds. **Russian Chemical Reviews**, v. 80, n. 6, p. 553–577, 2011.
- 72 REBANE, A. *et al.* Relation between two-photon absorption and dipolar properties in a series of fluorenyl-based chromophores with electron donating or electron withdrawing substituents. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 17, p. 4255–4262, 2011.
- 73 COCCA, L. H. Z. *et al.* Investigation of excited singlet state absorption and intersystem crossing mechanism of isomeric meso-tetra(pyridyl)porphyrins containing peripheral polypyridyl platinum(II) complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 708, p. 1–10, 2018.
- 74 BRÜGNER, O. *et al.* Substituent correlations characterized by Hammett constants in the spiropyran–merocyanine transition. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 13, p. 2683–2687, 2017.
- 75 AZIZ, J.; BALADI, T.; PIGUEL, S. Direct alkynylation of 3H-Imidazo[4,5-b]pyridines using gem-dibromoalkenes as alkynes source. **Journal of Organic Chemistry**, v. 81, n. 10, p. 4122–4133, 2016.
- 76 V. P. VALVERDE, J. *et al.* Two-photon absorption in imidazo[1,2-a]pyridine derivatives: Study of nonlinear optical response and dipolar properties. **Journal of Molecular Liquids**, v. 373, p. 121250, 2023.
- 77 LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. New York: Springer, 2006.

78 VALEUR, B. **Molecular fluorescence: principles and applications**. New York: Wiley, 2001. *E-book*. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527600248>. Acesso em: 31 maio 2023. DOI:10.1002/3527600248.

79 KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. **Discussions of the Faraday Society**, v. 9, p. 14, 1950.

80 CUNDALL, R. B. **Time-resolved fluorescence spectroscopy in biochemistry and biology**. Boston, MA: Springer, 1983.

81 ISHIDA, H. *et al.* Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 21–22, p. 2449–2458, 2010.

82 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.

83 DICKSON-KARN, N. M. *et al.* Investigation of excited-state deactivation processes in benzofluorenones using time-resolved transient absorption spectroscopy. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 35, n. 11, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/poc.4345>. Acesso em: 31 maio 2023.

84 WOESSNER, G. *et al.* Photophysical and photochemical deactivation processes of ultraviolet stabilizers of the (2-hydroxyphenyl)benzotriazole class. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 23, p. 5544–5550, 1984.

85 BEREZIN, M. Y.; ACHILEFU, S. Fluorescence lifetime measurements and biological imaging. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 5, p. 2641–2684, 2010.

86 JAIN, A.; BLUM, C.; SUBRAMANIAM, V. Fluorescence lifetime spectroscopy and imaging of visible fluorescent proteins. *In: Advances in biomedical engineering*. Berlin: Elsevier, 2009. p. 147–176. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444530752000046>. Acesso em: 31 maio 2023. DOI:10.1016/B978-0-444-53075-2.00004-6.

87 PATIL, S. K. *et al.* Determination of ground and excited state dipole moments of dipolar laser dyes by solvatochromic shift method. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 123, p. 117–126, 2014.

88 ACEMIOĞLU, B.; ONGANER, Y. Determination of ground- and excited-state dipole moments of pyronin b using the solvatochromic method and quantum-chemical calculations. **Acta Physica Polonica A**, v. 138, n. 3, p. 546–553, 2020.

89 DIVAC, V. M. *et al.* Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Zaleplon: Determination of ground and excited state dipole moments. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 212, p. 356–362, 2019.

90 SUPPAN, P. Invited review solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 50, n. 3, p. 293–330, 1990.

- 91 ISLAM, M. A. Einstein–Smoluchowski diffusion equation: a discussion. **Physica Scripta**, v. 70, n. 2–3, p. 120–125, 2004.
- 92 KHATIR–HAMDI, N. *et al.* Synthesis DFT/TD-DFT theoretical studies and experimental solvatochromic shift methods on determination of ground and excited state dipole moments of 3-(2-hydroxybenzoyl) coumarins. **Journal of Molecular Structure**, v. 1175, p. 811–820, 2019.
- 93 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.
- 94 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; VAN STRYLAND, E. W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. **Optics Letters**, v. 14, n. 17, p. 955, 1989.
- 95 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
- 96 VAN MOURIK, T.; BÜHL, M.; GAIGEOT, M.-P. Density functional theory across chemistry, physics and biology. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: mathematical, physical and engineering sciences**, v. 372, n. 2011, p. 20120488, 2014.
- 97 FRISCH, M. J.; POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. **Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 7, p. 3265–3269, 1984.
- 98 DIPOLD, J. *et al.* Two-photon absorption properties of BODIPY-like compounds based on BF₂–naphthyridine complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 12, p. 6662–6671, 2019.
- 99 CANCÈS, E.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. **Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 8, p. 3032–3041, 1997.
- 100 GARCIA-RATÉS, M.; NEESE, F. Effect of the solute cavity on the solvation energy and its derivatives within the framework of the gaussian charge scheme. **Journal of Computational Chemistry**, v. 41, n. 9, p. 922–939, 2020.
- 101 SHEN, H. T. Principal Component Analysis. *In*: LIU, L.; ÖZSU, M. T. (org.). **Encyclopedia of database systems**. Boston, MA: Springer, 2009. p. 2136–2136. *E-book*. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-39940-9_540. Acesso em: 31 maio 2023.
- 102 FAN, J. *et al.* **Principal component analysis for big data**. 2018. Disponível em: <http://arxiv.org/abs/1801.01602>. Acesso em: 1 jun. 2023.
- 103 RIBEIRO, A. R. B. *et al.* Application of Raman spectroscopy for characterization of the functional polarization of macrophages into M1 and M2 cells. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 265, p. 120328, 2022.

- 104 UNNIKRISHNAN, V. K. *et al.* Analytical predictive capabilities of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with principal component analysis (PCA) for plastic classification. **RSC Advances**, v. 3, n. 48, p. 25872, 2013.
- 105 DA SILVA, E. C. O. *et al.* Drug-induced anti-inflammatory response in A549 cells, as detected by Raman spectroscopy: a comparative analysis of the actions of dexamethasone and *p*-coumaric acid. **Analyst**, v. 144, n. 5, p. 1622–1631, 2019.
- 106 PRAVEEN, P. A.; BABU, R. R. Evaluation of nonlinear optical properties from molecular descriptors of benzimidazole metal complexes by principal component analysis. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 93, p. 107447, 2019.
- 107 CZAPLIŃSKA, B. *et al.* Theoretical and experimental investigations of large stokes shift fluorophores based on a quinoline scaffold. **Molecules**, v. 25, n. 11, p. 2488, 2020.
- 108 SAMANTA, A. Dynamic stokes shift and excitation wavelength dependent fluorescence of dipolar molecules in room temperature ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 28, p. 13704–13716, 2006.
- 109 DAVIS, D. *et al.* Optimization of nonlinear optical properties by substituent position, geometry and symmetry of the molecule: An ab initio study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 29, p. 14093–14101, 2005.
- 110 ALLU, S. R. *et al.* *syn*-Diarylphthalimidoporphyrins: Effects of symmetry breaking on two-photon absorption and linear photophysical properties. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 14, p. 2977–2988, 2021.
- 111 MAKAROV, N. S. *et al.* Alternative selection rules for one- and two-photon transitions in tribenzotetraazachlorin: quasi-centrosymmetrical π -conjugation pathway of formally non-centrosymmetrical molecule. **Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 21, p. 214314, 2013.
- 112 ANU; SRIVASTAVA, A.; KHAN, Mohd. S. Principle component analysis for nonlinear optical properties of thiophene-based metal complexes. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 11, p. 340, 2021.
- 113 ROBERTSON, M. P.; CAITHNESS, N.; VILLET, M. H. A PCA-based modelling technique for predicting environmental suitability for organisms from presence records. **Diversity and Distributions**, v. 7, n. 1–2, p. 15–27, 2001.

APÊNDICE A

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

1. *Analysis of the nonlinear optical response in Imidazo[4,5-b]Pyridine derivatives – LAOP 2022.*
2. *Nonlinear optical properties of imidazo[4,5-b]pyridine molecules with electron-withdrawing groups – SBPMat 2022.*
3. *Nonlinear optical characterization of dipolar Imidazo[4,5-b]pyridine derivatives – INFO 2023.*

TRABALHOS PUBLICADOS

4. João V. P. Valverde, André G. Pelosi, Leandro H. Z. Cocca, **Orlando D. Marbello**, Sandrine Piguel, Daniel L. da Silva, Leonardo De Boni, Cleber R. Mendonça. “*Two-photon absorption in imidazo[1,2-a]pyridine derivatives: Study of nonlinear optical response and dipolar Properties*”. Journal of Molecular Liquids. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121250
5. **Orlando David Marbello**, André G. Pelosi, Leandro H. Zucolotto, João V. P. Valverde, Sandrine Piguel, Leonardo De Boni, Cleber R. Mendonça. “*Influence of peripheral modifications in linear and nonlinear photophysical properties of Imidazo[4,5-b]pyridine derivatives*” Journal of Molecular Liquids. **Artigo submetido**