



Universidade Federal de Sergipe

**Departamento de Física
Núcleo de Pós-Graduação em Física**

Tese de doutorado

**Estudo de propriedades ópticas não lineares de
derivados de dibenzalacetona**

Msc. Francisco de Assis Santos

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior

São Cristóvão-SE

29 de Julho de 2019

Francisco de Assis Santos

Estudo de propriedades ópticas não lineares de derivados de dibenzalacetona

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Física.

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Física
Núcleo de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior

São Cristóvão-SE
29 de Julho de 2019

Santos, Francisco A.

Estudo de propriedades ópticas não lineares de derivados de dibenzalacetona/ Msc.
Francisco de Assis Santos; orientador José Joatan Rodrigues Júnior. - São Cristóvão,
2019

87 p. : il.

Tese de doutorado – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Óptica não linear. 2. Moléculas orgânicas. 3. Dibenzalacetonas. 4. Absorção de dois fótons. 5. Espalhamento hiper-Rayleigh. I. Jr. Rodrigues, José Joatan (orient.). II. Universidade Federal de Sergipe. III. Núcleo de Pós-graduação em Física. IV. Estudo de propriedades ópticas não lineares de derivados de dibenzalacetona

CDU 02:141:005.7

Este trabalho é dedicado a pessoas que estiveram ao meu lado ao longo de toda a minha vida: meus pais Maria e Nivaldo (*in memoriam*) e meus irmãos, que não mediram esforços para me dar apoio.

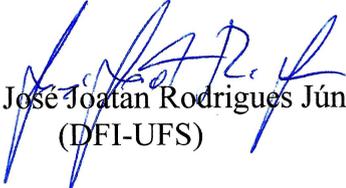
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

***“Estudo de propriedades ópticas não lineares de
derivados de dibenzalacetona”***

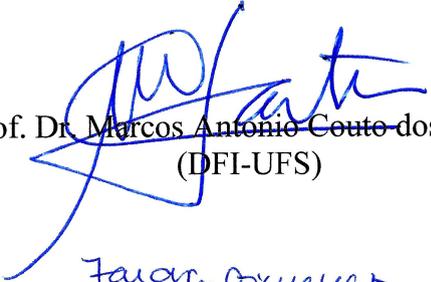
por

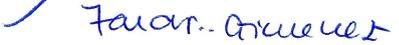
Francisco de Assis Santos

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e nove de julho do ano dois mil e dezenove perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos
(DFI-UFS)


Prof. Dra. Iara de Fátima Gimenez
(DQI-UFS)


Prof. Dr. Leonardo De Boni
(IFSC-USP)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor José Joatan Rodrigues Júnior, pela orientação, paciência, ideias, ensinamentos e discussões desde os tempos de iniciação científica.

Ao Luis Abegão, que desde o período do mestrado teve um papel importante na minha jornada científica. Muito obrigado por todas as discussões científicas, cooperação, parceria, e pela ajuda imprescindível com os cálculos de química quântica.

Ao Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) por disponibilizar a estrutura experimental para a realização deste trabalho. E em especial ao Professor Leonardo De Boni, por todo o suporte durante as medidas experimentais, bem como na análise dos resultados.

Ao Professor Márcio Alencar pelas contribuições, críticas construtivas e sugestões que resultaram na evolução do trabalho.

Ao Professor Marcelo Siqueira do Valle do Departamento de Química da Universidade Federal de São João Del Rey (DQI/UFSJ) pela síntese dos compostos derivados de dibenzilacetona e pelas discussões e explicações referentes aos compostos moleculares.

Ao Ruben Fonseca do IFSC-USP pela paciência e ensinamentos com as técnicas de espalhamento hiper-Rayleigh e varredura-Z.

Aos Professores David J. Hagan e Eric V. Stryland do CREOL (The College of Optics and Photonics) da University of Central Florida pela oportunidade de trabalhar em seus laboratórios durante o doutorado sanduíche, a qual possibilitou um grande enriquecimento da minha experiência acadêmica.

A Professora Eliana M. Sussuchi do departamento de Química (DQI/UFS) pelas dicas, sugestões, ensinamentos e pela disponibilização do espectrofotômetro.

Aos professores e colegas do grupo de Óptica da UFS, pelas discussões, críticas construtivas, questionamentos e sugestões que contribuíram para o engrandecimento do trabalho.

Aos professores que participaram nesta minha jornada científica, gostaria de agradecer por tudo aquilo que contribuíram para a minha evolução.

Aos colegas do Núcleo de Pós-Graduação em Física (NPGFI) pela convivência harmoniosa e momentos de uma boa conversa.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a minha evolução, desenvolvimento e realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro, processos: 1752470 e 88881.133448/2016-01, os quais viabilizaram a realização deste trabalho.

Resumo

Materiais que apresentam propriedades ópticas não lineares elevadas são de grande interesse para o campo da fotônica devido à potencialidade de utilização em várias aplicações, tais como: micro-fabricação tridimensional, limitação óptica, dispositivos eletro-ópticos, marcadores biológicos, terapia fotodinâmica, entre outras. Neste contexto, nas últimas décadas, materiais orgânicos com respostas ópticas não lineares, emergiram como candidatos promissores para diversas aplicações fotônicas. Uma das principais razões desse potencial, é a relativa facilidade da alteração da estrutura molecular dos compostos orgânicos, quando comparada a compostos inorgânicos, devido à evolução da engenharia molecular. Essas alterações moleculares induzem diferentes repostas ópticas lineares e não lineares, que deverão ser estudadas cuidadosamente para definir em que tipo de dispositivo fotônico os compostos orgânicos em estudo deverão ser aplicados. Nesta tese, foi realizado um estudo cuidadoso da variação das respostas ópticas lineares e não lineares em função da estrutura molecular de cinco compostos orgânicos derivados da dibenzalacetona. As respostas ópticas não lineares investigadas, corresponderam aos processos de segunda e terceira ordem, mais precisamente a primeira hiperpolarizabilidade molecular (β_{HRS}) e a seção de choque da absorção de dois fótons (σ_{A2F}), respectivamente. Os valores experimentais de β_{HRS} e σ_{A2F} foram obtidos através das técnicas de espalhamento de hiper-Rayleigh e de varredura-Z, respectivamente. Os valores de β_{HRS} obtidos variaram de $24 \times 10^{-30} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1}$ a $42 \times 10^{-30} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1}$. Através da técnica de varredura-Z, foram determinados os espectros de σ_{A2F} , os quais apresentaram amplitudes máxima entre 17 GM a 40 GM. Além disso, os espectros de σ_{A2F} foram ajustados através do método da soma sobre os estados essenciais, no qual foi possível extrair importantes parâmetros espectroscópicos, tais como: a magnitude dos momentos de dipolo de transição entre os estados excitados. De forma a incrementar o detalhamento do estudo apresentado, foram obtidos resultados teóricos tais como os espectros simulados de absorção de um e dois fótons, e os valores teóricos da primeira hiperpolarizabilidade molecular. Tais resultados foram obtidos através de cálculos químico-quânticos empregando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo, usando o

programa Gaussian 09, com o auxílio da utilização de dois programas de pós-processamento dos valores fornecidos pelo Gaussian 09. Estes resultados teóricos permitiram correlacionar as respostas ópticas lineares e não lineares das estruturas moleculares, com os resultados experimentais. Os valores teóricos obtidos para primeira hiperpolarizabilidade revelaram-se dentro do limite da margem de erro dos resultados experimentais. Enquanto que, a forma de linha dos espectros simulados da absorção de um e dois fótons apresentaram boa concordância com os espectros experimentais, indicando que as transições calculadas foram semelhantes as observadas experimentalmente.

Palavras chave: Moléculas orgânicas, derivados de dibenzalacetonas, primeira hiperpolarizabilidade molecular, absorção de dois fótons, espalhamento hiper-Rayleigh e varredura-Z.

Abstract

Materials with high nonlinear optical properties are of great interest for the field of photonics due to the potentiality of use in several applications, such as 3D micro-fabrication, optical limiting, electro-optical devices, biological probes, photodynamic therapy, etc. In the last years, organic materials with nonlinear optical responses have emerged as promising candidates for diverse photonic applications. One of the main reasons for this potential is relatively easy tailoring of the molecular structure of organic compounds, while compared with inorganic ones, due to the evolution of molecular engineering. These molecular changes induce different linear and nonlinear optical responses, which must be carefully studied to define in which type of photonic device these organic compounds could be applied. In this thesis, a careful study of the change of linear and nonlinear optical responses was carried out as a function of the molecular structure of five organic compounds derived from dibenzalacetone. The nonlinear optical responses investigated corresponding to the second- and third-order processes, namely the first molecular hyperpolarizability (β_{HRS}) and the two-photon absorption cross-section (σ_{A2F}), respectively. The experimental values of β_{HRS} and σ_{A2F} were obtained by using hyper-Rayleigh scattering and Z-scan techniques, respectively. The obtained values of β_{HRS} ranging from $24 \times 10^{-30} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1}$ to $42 \times 10^{-30} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1}$. The σ_{A2F} spectra were determined by using the Z-scan technique, and the maximum values obtained are between 17 GM and 40 GM. Also, the σ_{A2F} spectra were adjusted by the sum over the essential states approach, in which it was possible to extract some important spectroscopic parameters such as the magnitude of the transition dipole moments between the excited states. To increase the interpretation of the presented study, a theoretical study was carried out to simulate the absorption spectra of one- and two-photons, as well as the first molecular hyperpolarizability. These results were obtained through quantum chemical calculations using the time-dependent density functional theory by using the Gaussian 09 program package. Moreover, two additional programs were used to post-process the values provided by the Gaussian 09 to achieve the final results of the theoretical optical responses. These results allowed to correlate the linear and nonlinear theoretical optical re-

sponses of the molecular structures with the experimental ones. The theoretical values obtained for the first molecular hyperpolarizability, spectral behavior of the simulated absorption spectra of one- and two-photons showed good agreement with the experimental ones, indicating that the calculated transitions were similar to those observed experimentally.

Keywords: Organic molecules, dibenzylideneacetone derivatives, first molecular hyperpolarizability, two-photon absorption, hyper-Rayleigh scattering and Z-scan.

Sumário

Sumário	i	
Lista de ilustrações	iii	
Lista de tabelas	vii	
Lista de abreviaturas e siglas	viii	
Lista de Símbolos	ix	
I	INTRODUÇÃO	1
1	INTRODUÇÃO	2
1.1	Considerações iniciais	2
1.2	Estado da arte	3
1.3	Objetivo	5
1.4	Estrutura	6
II	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
2	FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR	9
2.1	Introdução à óptica não linear	9
2.2	Polarização não linear	9
2.3	Susceptibilidade elétrica não linear	12
2.4	Efeitos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem	14
2.4.1	Geração de segundo harmônico	14
2.4.2	Absorção de dois fótons	17
2.4.3	Modelo de ajuste da soma sobre os estados	20

2.4.4	Regras de seleção	26
2.5	Não linearidade óptica em compostos orgânicos	27
III	METODOLOGIA	31
3	COMPOSTOS E CARACTERIZAÇÃO	32
3.1	Dibenzalacetonas	32
3.2	Técnica de espalhamento de hiper-Rayleigh	34
3.3	Técnica de varredura-Z	42
IV	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Dibenzalacetona	49
4.1.1	Absorção linear	49
4.1.2	Primeira hiperpolarizabilidade molecular	52
4.1.3	Seção de choque da absorção de dois fótons	55
4.1.4	Resultados teóricos	60
V	CONCLUSÕES	71
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
6	TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS	75
VI	ARTIGOS PUBLICADOS	84

Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema ilustrativo do processo de geração de segundo harmônico num meio do tipo a) sólido (por exemplo: cristal de dihidrogenofosfato de potássio - KDP) e do tipo b) líquido (solução de um composto orgânico, como por exemplo: a para-nitroanilina).	15
Figura 2 – Ilustração dos níveis de energia referente ao processo de geração de segundo harmônico, no qual ocorre a) aniquilação de dois fótons degenerados, gerando b) um fóton com a soma da energia dos fótons incidentes.	16
Figura 3 – Diagrama de níveis de energia para o processo da absorção de dois fótons. As linhas sólidas representam os estados reais de energia, enquanto que a linha pontilhada representa o estado virtual de energia.	18
Figura 4 – Processo de emissão de fluorescência excitada via um fóton (iluminação superior) e via dois fótons (seta). Figura retirada da referência [79].	19
Figura 5 – Orbitais moleculares do etileno, no qual é possível observar as ligações do tipo σ e π . Figura adaptada da ref. [91].	29
Figura 6 – Exemplo de estrutura molecular conjugada com alternância de ligações simples e duplas.	29
Figura 7 – Exemplo ilustrativo de estrutura conjugada com grupos doadores e aceptadores de carga ligados a sua extremidade.	30
Figura 8 – Estrutura molecular dos compostos derivados da dibenzalacetona estudados neste trabalho.	33
Figura 9 – Esquema ilustrativo da técnica convencional do espalhamento hiper-Rayleigh.	34
Figura 10 – Trem de pulsos gerado através de um laser de Nd:YAG operando no regime <i>Q-Switched/mode-locked</i>	35

Figura 11 – Gráfico exemplificativo mostrando a dependência quadrática da intensidade da luz espalhada no segundo harmônico com a intensidade do feixe incidente. Gráficos ilustrativo mostrando o comportamento linear dos coeficientes quadráticos $CQ_{i,r}$ e $CQ_{j,d}$ com a variação da densidade de moléculas.	37
Figura 12 – Ilustração correspondente a montagem experimental da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh. Figura adaptada da referência [61].	39
Figura 13 – Esquema do processo de espalhamento hiper-Rayleigh considerando uma onda eletromagnética incidente linearmente polarizada e o sistema de coleção perpendicular a excitação.	40
Figura 14 – Interface gráfica do programa de pós-processamento desenvolvido em Matlab para calcular os valores finais da primeira hiperpolarizabilidade molecular estática e dinâmica, através das componentes calculadas pelo Gaussian.	42
Figura 15 – Curva característica de varredura-Z no modo fenda fechada para um meio com índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$).	45
Figura 16 – Curva característica da absorção de dois fótons obtida através do modo fenda aberta da varredura-Z.	46
Figura 17 – Ilustração do aparato experimental da técnica de varredura-Z utilizada para medir a absorção de dois fótons dos derivados de dibenzalacetona. Figura adaptada da referência [61].	47
Figura 18 – Espectros de A1F (linhas sólidas) dos compostos derivados da dibenzilacetona em diclorometano. As linhas tracejadas e pontilhadas correspondem as bandas obtidas pelo processo da decomposição gaussiana.	50
Figura 19 – Espectros de A1F (linhas sólidas) dos compostos 2-DMDBA e 4-DMDBA. As linhas tracejadas e pontilhadas correspondem as bandas obtidas pelo processo da decomposição gaussiana.	51

Figura 20 – Sinais experimentais do HRS referente ao PNA (quadrados) e para o composto 4-DCDBA (círculos). As linhas sólidas representam o ajuste quadrático dos pontos experimentais para ambos compostos. Dependência linear dos coeficientes quadráticos em função da densidade de moléculas.	53
Figura 21 – Valores experimentais da primeira hiperpolarizabilidade molecular dos compostos derivados da dibenzalacetona e do PNA.	54
Figura 22 – Curva de varredura-Z para o composto C-4. A linha contínua representa o ajuste da transmitância normalizada dos pontos experimentais (círculos), para o máximo da banda de A2F de menor energia.	55
Figura 23 – Espectro da seção de choque da absorção de dois fótons (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida vermelha) e espectro do absorvância molar (linha sólida) do composto 4-DBDBA.	58
Figura 24 – Espectro da seção de choque da absorção de dois fótons (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida vermelha) e espectro do absorvância molar (linha sólida) do composto 4-DBDBA.	59
Figura 25 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da primeira hiperpolarizabilidade molecular dos derivados de dibenzalacetona.	62
Figura 26 – Espectro da absorção de um fóton experimental (linha preta) e simulado (linha azul tracejada) para os compostos a) 4-DBDBA, c) 4-DCDBA e e) 4-DFDBA. Espectro seção de choque da absorção de dois fótons experimentais (círculos) e simulados (linha vermelha tracejada) para os compostos b) 4-DBDBA, d) 4-DCDBA e f) 4-DFDBA.	63
Figura 27 – Espectro da absorção de um fóton experimental (linha preta) e simulado (linha azul tracejada) para os compostos a) 2-DMDBA e c) 4-DMDBA. Espectro seção de choque da absorção de dois fótons experimentais (círculos) e simulados (linha vermelha tracejada) para os compostos b) 2-DMDBA, d) 4-DMDBA. . .	64

- Figura 28 – Orbitais moleculares referentes as três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parenteses) para o composto 4-DBDBA em diclorometano. A nomenclatura *u(-like)* e *g(-like)* correspondem as simetrias aproximadas, que são, *ungerade-* e *gerade-like*, respectivamente. . . 66
- Figura 29 – Orbitais moleculares referentes as três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parenteses) para o composto 4-DCDBA em diclorometano. A nomenclatura *u(-like)* e *g(-like)* correspondem as simetrias aproximadas, que são, *ungerade-* e *gerade-like*, respectivamente. . . 67
- Figura 30 – Orbitais moleculares referentes as três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parenteses) para o composto 4-DFDBA em diclorometano. A nomenclatura *u(-like)* e *g(-like)* correspondem as simetrias aproximadas, que são, *ungerade-* e *gerade-like*, respectivamente. . . 68
- Figura 31 – Orbitais moleculares referentes as três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parenteses) para o composto 2-DMDBA em diclorometano. A nomenclatura *u(-like)* e *g(-like)* correspondem as simetrias aproximadas, que são, *ungerade-* e *gerade-like*, respectivamente. . . 69
- Figura 32 – Orbitais moleculares referentes as três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parenteses) para o composto 4-DMDBA em diclorometano. A nomenclatura *u(-like)* e *g(-like)* correspondem as simetrias aproximadas, que são, *ungerade-* e *gerade-like*, respectivamente. . . 70

Lista de tabelas

Tabela 1 – Efeitos ópticos não lineares de primeira, segunda e terceira ordem com as suas respectivas combinações de frequências [17].	14
Tabela 2 – Nome, designação, fórmula química e peso molecular dos compostos moleculares estudados.	32
Tabela 3 – Parâmetros espectroscópicos usados e/ou obtidos através do ajuste SOS para os compostos derivados da dibenzalacetona.	60

Lista de abreviaturas e siglas

LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
UV-Vis	Ultravioleta-Vísivel
ONL	Óptica Não Linear
A1F	Absorção de um fóton
GSH	Geração de Segundo Harmônico
A2F	Absorção de dois fótons
HRS	Hyper-Rayleigh Scattering
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
fs	femtosegundo
ps	picosegundo
ns	nanosegundo
D	Unidade de Debye
SI	Sistema Internacional de Unidades
CGS	Sistema Gaussiano de Unidades
GM	Unidade de Göppert-Mayer
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

Lista de símbolos

α	polarizabilidade molecular
β	primeira hiperpolarizabilidade molecular
γ	segunda hiperpolarizabilidade molecular
$\chi^{(1)}$	Susceptibilidade elétrica de primeira ordem
$\chi^{(2)}$	Susceptibilidade elétrica de segunda ordem
$\chi^{(3)}$	Susceptibilidade elétrica de terceira ordem
ω	Frequência da radiação eletromagnética
ω_0	Frequência de ressonância ou natural do sistema
Γ	Coefficiente de amortecimento
α_0	Coefficiente de absorção de um fóton ou linear
α_{A2F}	Coefficiente de absorção de dois fótons
σ_{A2F}	Seção de choque de absorção de dois fótons
β_{HRS}	primeira hiperpolarizabilidade molecular experimental
μ_{ij}	Transição do momento de dipolo elétrico do estado i para o estado j

"O impossível existe até que alguém duvide dele e prove o contrário."

Albert Einstein

Parte I

Introdução

1 Introdução

1.1 Considerações iniciais

A óptica é o ramo da física que estuda o comportamento e as propriedades da luz, incluindo a sua interação com a matéria [1,2]. Existem vários processos ou fenômenos ópticos que podem ser divididos em duas categorias: os processos ópticos lineares e os não lineares [3]. Fenômenos ópticos lineares, como por exemplo: reflexão, refração, difração, absorção ou dispersão, podem ser observados independentemente da intensidade do feixe de luz. Enquanto que os fenômenos ópticos não lineares, para serem observados, requerem um feixe de luz de alta intensidade [4]. A invenção do LASER (do inglês "*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*"), em aproximadamente 1960, permitiu a criação de feixes de luz de alta intensidade [5]. Consequentemente, novos processos ópticos, nomeadamente os processos ópticos não lineares, como por exemplo, a absorção de dois fótons, que tinha sido previsto teoricamente 30 anos antes da invenção do LASER pôde ser constatado experimentalmente [6].

É de vital importância estudar o comportamento e as propriedades ópticas não lineares em meios materiais de forma a entender como estes podem ser utilizados no campo da fotônica para o desenvolvimento, por exemplo, de conversores de frequência ou de limitadores ópticos. Atualmente, os compostos orgânicos, em particular compostos com estruturas π -conjugadas e grupos doadores e/ou aceitadores de carga, revelaram-se compostos com elevada potencialidade para o desenvolvimento de tais dispositivos fotônicos [7–9]. Essa potencialidade está diretamente relacionada ao avanço da engenharia molecular que possibilita a simplificação e a otimização das estruturas moleculares dos compostos orgânicos [10].

O estudo aqui apresentado teve como principal enfoque a investigação de propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos derivados da dibenzilacetona em solução [11, 12]. Utilizando métodos de espectroscopia óptica linear e não linear, tais como espectroscopia UV-Vis, espa-

lhamento Hyper-Rayleigh e Varredura-Z, foi possível interpretar as respostas ópticas não lineares dos compostos estudados. Atualmente, como já descrito no parágrafo anterior, existe um grande interesse no estudo espectroscópico de compostos com respostas ópticas não lineares para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Neste contexto, os resultados aqui apresentados almejam contribuir para a área da fotônica, através da discussão das respostas da primeira hiperpolarizabilidade molecular e absorção de dois fótons dos derivados da dibenzalacetona. É importante ressaltar que não foi encontrado na literatura, até o presente momento, qualquer estudo de óptica não linear referente aos compostos analisados neste trabalho.

1.2 Estado da arte

A óptica não linear estuda os fenômenos provenientes das alterações das propriedades ópticas de um meio material, quando este interage com um feixe de luz de alta intensidade [4]. Geralmente estes fenômenos tornam-se significativos apenas quando a amplitude do campo elétrico da luz incidente é comparável ao campo elétrico interatômico (aproximadamente 10^8 V/cm) [13]. Desta forma, o estudo dessa classe de efeitos fica restrito à utilização de sistemas de excitação com alta intensidade ou densidade de fótons [13, 14], ou seja, utilizando um LASER. O nascimento da óptica não linear ocorreu logo após a invenção do LASER, quando Franken e colaboradores observaram que ao excitar um cristal de quartzo com um laser de rubi, a radiação emergente do cristal apresentava duas frequências distintas, sendo uma na frequência da excitação (694,2 nm) e a outra com o dobro da frequência de excitação (347,1 nm) [15]. Este efeito foi denominado de geração de segundo harmônico e foi o propulsor de uma série de estudos na área da óptica não linear. Nos anos seguintes, com o desenvolvimento de novos sistemas lasers emitindo em diversos comprimentos de onda do espectro eletromagnético, juntamente com a implementação de novas técnicas experimentais, tornou-se possível observar outros efeitos óptico não lineares, como por exemplo: a absorção de dois fótons, geração de soma de frequência, geração de diferença de frequência, absorção saturada e saturada reversa, geração de terceiro harmônico, índice de refração não linear, absorção de

três fótons, entre outros [6, 16–18].

Materiais que apresentam efeitos ópticos não lineares têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações práticas e dispositivos, tais como micro-fabricação tridimensional [19–21], limitação óptica [22–24], terapia fotodinâmica [25–27], memórias ópticas [28–30], conversores de frequências [31–33], microscopia via fluorescência de dois fótons [34–36] entre outros [37–39]. Com o intuito de otimizar os dispositivos existentes, bem como o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas, grupos de pesquisas têm buscado desenvolver materiais com condições de preencher as lacunas nas quais o material não manipulado apresenta resultado não satisfatório [40–47]. Para tanto, é preciso ter um bom entendimento dos fatores responsáveis pela resposta não linear do material, quando este interage com a luz. Ainda que, teoricamente, todos os materiais deveriam apresentar uma resposta óptica não linear dentro de determinadas condições de excitação, algumas classes de substâncias têm atraído um grande número de estudos devido ao seu potencial para apresentar efeitos ópticos não lineares pronunciados e versatilidade para o desenvolvimento de aplicações. Dentre estes, os materiais orgânicos que possuem ligações conjugadas têm um papel de destaque. De fato, respostas ópticas não lineares intensas vem sendo reportadas em diversas classes de materiais orgânicos, sendo que sua origem, invariavelmente, está associada a uma grande deslocalização de carga, promovida pela existência de elétrons π ao longo da cadeia molecular desses meios.

Diversas classes de moléculas orgânicas já foram estudadas e até então, as que mais se destacam são aquelas que possuem grande comprimento de conjugação (ligações duplas ou triplas intercaladas com ligações simples) e grupos doadores (D) e aceitadores (A) de carga nas extremidades de sua estrutura conjugada [7, 47–53]. Nessas estruturas, os elétrons π conseguem se movimentar ao longo de toda a cadeia molecular, e devido a esse carácter de deslocalização a distribuição eletrônica da molécula torna-se altamente deformável perante a incidência de um campo de alta intensidade, permitindo induzir elevadas polarizações. Outro fator que aumenta significativamente a resposta não linear é que a inserção dos grupos doadores e aceitadores de carga a

estrutura conjugada provoca uma assimetria na distribuição de carga da molécula, favorecendo o engrandecimento de efeitos não lineares de ordem par que por razões de simetria não são acentuados em meios centrossimétricos [53]. Na literatura há estudos de efeitos ópticos não lineares utilizando uma variedade de moléculas orgânicas, dentre as quais podemos destacar os azocompostos, oxazoles, fenilacetilenos, porfirinas e chalconas [38, 54–61].

Estudos recentes mostram que compostos moleculares derivados da dibenzalacetona apresentam interessantes respostas ópticas não lineares, como por exemplo: geração de segundo harmônico, absorção de dois fótons e refração não linear [11, 62, 63]. No entanto, os estudos anteriormente referenciados não exploram algumas propriedades essenciais para o entendimento da influência dos substituintes nas propriedades microscópicas do material. Por exemplo, em relação à resposta óptica não linear de segunda ordem, as medidas de geração de segundo harmônico foram realizadas pelo método do pó [64], onde se comparada a intensidade do sinal do segundo harmônico com um material de referência, mas que não permite quantificar a primeira hiperpolarizabilidade molecular. Já a resposta óptica não linear de terceira ordem (absorção de dois fótons), foram realizadas em um regime temporal da ordem dos nanosegundos, o que poderá gerar efeitos térmicos não desejáveis [65, 66] para a correta interpretação da absorção de dois fótons. De fato, para se interpretar corretamente a potencialidade de um determinado composto, orgânico ou não, é necessário a utilização de pulsos ultra-rápidos, isto é, inferiores a sub-nanosegundos. É também importante, principalmente no fenômeno da absorção multi-fotônica, perceber o comportamento da seção de choque ao longo de uma faixa espectral e não apenas em um comprimento de onda isolado, como foi reportado nesses mesmos estudos.

1.3 Objetivo

O objetivo deste estudo foi a caracterização de propriedades ópticas lineares e não lineares de compostos orgânicos derivados da dibenzalacetona em solução de diclorometano. A absorbância

foi a propriedade óptica linear investigada, utilizada para auxiliar na interpretação das propriedades ópticas não lineares investigados ao longo deste estudo. Enquanto que as propriedades ópticas não lineares estudadas foram a primeira hiperpolarizabilidade molecular e a seção de choque da absorção de dois fótons, utilizando feixes de luz da ordem dos sub-nanosegundos. No estudo da primeira hiperpolarizabilidade molecular foi utilizado a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh no regime temporal de picosegundo, enquanto que a absorção de dois fótons foi estudada por meio de um sistema de Varredura-Z com comprimento de onda sintonizável a partir do engradecimento de ressonância (470 nm) até à região do infravermelho próximo, operando no regime temporal de femtosegundo.

A correlação entre a estrutura molecular e as repostas ópticas lineares e não lineares de cada composto, foram discutidas com base nos cálculos químico-quânticos, utilizando a teoria do funcional da densidade dependente do tempo implementada através do programa Gaussian 09. Desta forma, foi possível uma melhor interpretação dos valores experimentais obtidos através das repostas ópticas, aumentando a confiabilidade da caracterização dos derivados da dibenzalacetona. Este estudo foi realizado em uma colaboração conjunta com Dr. Luis Miguel Gomes Abegão (*Yale University*) e o Prof. Dr. Kenji Kamada (*Advanced Industrial Science and Technology*) do Japão.

1.4 Estrutura

O conteúdo desta tese está dividido em cinco capítulos, incluindo este, com a seguinte organização:

- Neste primeiro capítulo foram expostas algumas considerações iniciais que motivaram a realização deste trabalho, o estado da arte da óptica não linear, em que foram abordadas algumas aplicações relacionadas a esta área de pesquisa. A apresentação do objetivo principal deste trabalho, bem como a sua estrutura finalizam este primeiro capítulo;
- No segundo capítulo é realizada uma abordagem de forma sucinta de alguns conceitos teóri-

cos da óptica não linear, que permitirão um melhor entendimento dos fenômenos de geração de segundo harmônico e absorção de dois fótons, que foram os fenômenos ópticos não lineares abordados nesta tese. Além disso, é abordado os fundamentos do método da soma sobre estados aplicado a seção de choque da absorção de dois fótons;

- A descrição dos compostos moleculares investigados neste trabalho, bem como o princípio de funcionamento das técnicas de espalhamento hiper-Rayleigh e varredura-Z serão discutidas ao longo do terceiro capítulo;
- O quarto capítulo é dedicado a apresentação e discussão dos valores experimentais obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade molecular e para a seção de choque de absorção de dois fótons das amostras estudadas, bem como a devida comparação com os resultados teóricos;
- O quinto e último capítulo, aborda algumas considerações finais acerca do trabalho, além de sugestões para trabalhos futuros que poderão ser realizadas com os compostos orgânicos pertencentes a família da dibenzalacetona.

Parte II

Fundamentação Teórica

2 Fundamentos de óptica não linear

2.1 Introdução à óptica não linear

Como mencionado na seção 1.1 os efeitos ópticos não lineares surgem devido a interação de uma radiação eletromagnética de alta intensidade com um meio material. A magnitude dessa resposta não linear tem uma forte dependência com a constituição do material e de alguns parâmetros do laser, tais como, largura temporal do pulso e taxa de repetição. Os efeitos ópticos não lineares podem ter origem puramente eletrônica devido a distorção da nuvem eletrônica, sendo este tipo de efeito considerado como sendo um efeito ultra-rápido, ou seja, da ordem de 10^{-15} s. Este tipo de efeito é descrito pela alteração na polarização elétrica que será abordado na próxima seção. Porém, efeitos mais lentos podem originar respostas ópticas não lineares, como é o caso da orientação molecular (10^{-12} s), eletrostricção (10^{-9} s), absorção de estados excitados (10^{-6} s) e térmicos (10^{-3} s) [4].

2.2 Polarização não linear

O entendimento dos fenômenos ópticos está intimamente ligado ao conhecimento da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Do ponto de vista microscópico, a matéria pode ser considerada como um sistema de partículas carregadas, no qual os núcleos representam as cargas positivas enquanto que os elétrons indicam as cargas negativas. Quando uma onda eletromagnética incide num meio material, o seu campo elétrico (E) associado, irá provocar um deslocamento relativo das cargas que constituem o material, dando origem a um momento de dipolo induzido, como mostra a expressão:

$$p_{ind} = \alpha E \quad (2.1)$$

no qual α é a polarizabilidade molecular de primeira ordem ou simplesmente designada por polarizabilidade molecular. É esta grandeza que é responsável pelos efeitos ópticos lineares, como por exemplo, absorção e refração. Nessas condições, o momento de dipolo total do material é dado pela equação 2.2, em que p_0 é o momento de dipolo permanente.

$$p = p_0 + p_{ind} \quad (2.2)$$

No entanto, quando consideramos uma fonte de excitação muito intensa (como um laser), a relação entre o momento de dipolo induzido e o campo elétrico deixa de ser linear, ou seja, a equação 2.1 é insuficiente para descrever o processo. Esse novo comportamento das cargas perante um campo elétrico intenso pode ser representado por meio de uma aproximação utilizando série de potências, no qual o momento de dipolo induzido no material passa a ser descrito pela equação 2.3, no qual as quantidades β e γ são denominadas de primeira e segunda hiperpolarizabilidade molecular.

$$p_{ind} = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2.3)$$

São estas hiperpolarizabilidades ou polarizabilidades de ordem superior que determinam a performance dos fenômenos ópticos não lineares. Considerando que o meio material em questão possui uma densidade de N dipolos elétricos idênticos, podemos reescrever a equação 2.3 na equação 2.4, que descreve o momento de dipolo induzido em termos do seu correspondente macroscópico, a polarização elétrica. O coeficiente ϵ_0 equivale a permissividade elétrica, enquanto que as quantidades $\chi^{(n)}$ representam as susceptibilidades elétricas que são as correspondentes macroscópicas das hiperpolarizabilidades. Vale ressaltar que as susceptibilidades $\chi^{(n)}$ são tensores de ordem $n + 1$, ou seja, $\chi^{(1)}$ é um tensor de segunda ordem, enquanto que $\chi^{(2)}$ trata-se de um tensor de terceira ordem e assim sucessivamente.

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots] \quad (2.4)$$

Para compreendermos melhor a natureza da não linearidade óptica no processo de interação com a matéria, devemos analisar o comportamento da equação de onda ao se propagar num meio material. Partindo das equações de Maxwell, que são as leis gerais que governam a interação da luz com a matéria [67], e que no Sistema Internacional de Unidades (SI) são definidas por [68–71]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (2.8)$$

no qual \mathbf{E} é o campo elétrico, \mathbf{H} é o campo magnético, ρ é a densidade de carga livre, \mathbf{J} é a densidade de corrente, \mathbf{D} é o vetor deslocamento elétrico e \mathbf{B} é a indução magnética. Os vetores \mathbf{D} e \mathbf{B} originam-se da resposta aos campos elétrico e magnético e estão relacionados com os mesmos através das relações constitutivas:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.9)$$

e

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (2.10)$$

em que μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, \mathbf{P} e \mathbf{M} são as polarizações elétrica e magnética induzidas. Para a maioria das situações em óptica não linear, considera-se que o meio dielétrico não possui magnetização macroscópica, é eletricamente neutro e não condutor, em outras palavras, não possui cargas livres e nem densidade de corrente. Como estamos considerando um meio que

possui termos não lineares da polarização elétrica, logo o nosso vetor deslocamento apresentado na equação 2.9 passa a ser representado da seguinte forma:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^1 + \mathbf{P}^{NL} \quad (2.11)$$

no qual \mathbf{D}^1 e \mathbf{P}^{NL} correspondem a parte linear e não linear do vetor deslocamento elétrico, respectivamente. Seguindo o procedimento usual para a obtenção da equação de onda, aplicando o rotacional à equação 2.7, e fazendo as devidas manipulações obtemos a seguinte equação:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.12)$$

O primeiro termo da equação 2.12 pode ser simplificado através da identidade vetorial $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$, no qual podemos considerar que o primeiro termo do segundo membro da igualdade é desprezível. Sob essas condições e levando em conta a parte não linear da polarização na equação 2.11, além de substituir μ_0 por $1/\epsilon_0 c^2$ temos que a equação de onda tem a seguinte forma:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.13)$$

no qual n é o índice de refração e c é a velocidade da luz no vácuo. Como podemos observar, a expressão 2.13 é uma equação diferencial parcial não homogênea, no qual o termo do segundo membro funciona como uma fonte geradora de novas componentes de frequência do campo eletromagnético.

2.3 Susceptibilidade elétrica não linear

A susceptibilidade elétrica é a função resposta do meio material responsável pela performance dos efeitos ópticos lineares e não lineares. O modelo matemático mais utilizado para a sua descrição é o oscilador não harmônico clássico ou anarmônico [4, 17]. Neste caso particular, considera-se o oscilador como um sistema de duas partículas (núcleo e elétron) perturbado por um

campo elétrico (E) proveniente de uma onda eletromagnética. Como a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron, vamos considerar que apenas o movimento do elétron é significativo. No contexto da óptica linear, a resposta do elétron ao campo elétrico aplicado, terá de corresponder ao movimento de uma partícula sujeita a um potencial anarmônico. Este sistema físico pode ser modelado pela seguinte equação de movimento:

$$m \left(\frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + a^{(2)}x^2 + a^{(3)}x^3 + \dots \right) = -eE (e^{-i\omega t} + c.c.) \quad (2.14)$$

em que x corresponde ao deslocamento do elétron a partir da sua posição de equilíbrio, Γ é a constante de amortecimento, ω_0 é a frequência de ressonância e as quantidades $a^{(n)}$ com $n = 2, 3, + \dots$, correspondem aos coeficientes responsáveis pela não linearidade do sistema, enquanto que n indica a ordem da não linearidade.

A equação 2.14 é extremamente difícil de ser resolvida pelo fato de se tratar de uma equação diferencial não linear. Porém, como os termos não lineares são consideravelmente menores que o termo linear (ω_0^2), logo eles podem ser tratados como uma perturbação do sistema. Desta forma, podemos utilizar um procedimento análogo à teoria de perturbação, e as soluções para a equação do movimento podem ser escritas como uma soma de soluções particulares, sucessivamente aproximadas:

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \dots \quad (2.15)$$

sendo que $x^{(1)}$ é a solução para o caso linear, $x^{(2)}$ é a solução equivalente à não linearidade de segunda ordem e assim sucessivamente. Após a obtenção das soluções particulares a cada ordem, podemos fazer a equivalência da polarização elétrica na representação:

$$P = Ne(x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \dots) = \epsilon_0 (\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (2.16)$$

e finalmente encontrar a susceptibilidade elétrica que descreve cada processo óptico. Neste texto iremos apresentar apenas as expressões referentes a absorção óptica (2.17), geração de segundo

harmônico (2.18) e absorção de dois fótons (2.19), que correspondem aos processos ópticos envolvidos neste trabalho. Na tabela 1, são listados alguns processos ópticos não lineares com a sua respectiva ordem e combinações de frequência.

$$\chi^{(1)}(-\omega; \omega) = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega - 2i\Gamma\omega)} \quad (2.17)$$

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{Ne^3 a^{(2)}}{\epsilon_0 m^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\Gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 - 4i\Gamma\omega)} \quad (2.18)$$

$$\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) = \frac{Ne^4 a^{(3)}}{\epsilon_0 m^3} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\Gamma)^3 (\omega_0^2 - 4\omega^2 - 4i\Gamma\omega)} \quad (2.19)$$

Tabela 1 – Efeitos ópticos não lineares de primeira, segunda e terceira ordem com as suas respectivas combinações de frequências [17].

Processo óptico	Ordem (n)	$\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n$
Absorção/ refração linear	1	$-\omega; \omega$
Retificação óptica	2	$0; \omega, -\omega$
Efeito Pockels	2	$-\omega; 0, \omega$
Soma e diferença de frequências	2	$-\omega_3; \omega_1, \pm\omega_2$
Geração de segundo harmônico	2	$-2\omega; \omega, \omega$
Geração de terceiro harmônico	3	$-3\omega; \omega, \omega, \omega$
Efeito Kerr (DC)	3	$\omega; 0, 0, \omega_S$
Refração não linear	3	$-\omega; \omega, -\omega, \omega$
Absorção dois fótons	3	$-\omega; -\omega, \omega, \omega$

2.4 Efeitos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem

2.4.1 Geração de segundo harmônico

A geração de segundo harmônico é um processo óptico não linear de segunda ordem, no qual dois fótons com a mesma frequência interagem com o meio não linear e combinam-se para

gerar um fóton com o dobro da energia e conseqüentemente a metade do comprimento de onda [72]. Esse efeito surge como uma consequência da alta intensidade da radiação incidente que aumenta a probabilidade de interações simultâneas entre os fótons do feixe incidente e os elétrons do meio material. A sua primeira observação experimental ocorreu em 1961 num cristal de quartzo [73]. Em 1965, tal fenômeno foi observado experimentalmente em meio líquido (solução) [74]. Apesar de ambas situações resultarem na "criação" de um fóton cuja energia é igual à soma da energia de dois fótons incidentes, o processo em meio líquido é isotrópico, incoerente e sem relação de fase com o fóton incidente [18, 75]. Na figura 1a temos uma ilustração do processo de geração de segundo harmônico num meio no estado sólido, enquanto que na figura 1b temos o processo num meio líquido.

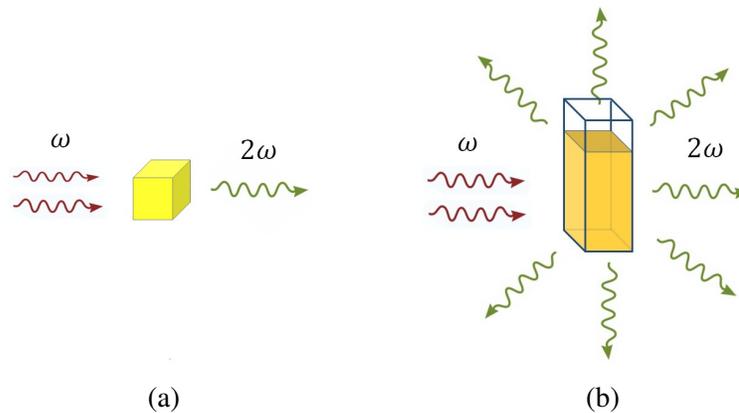


Figura 1 – Esquema ilustrativo do processo de geração de segundo harmônico num meio do tipo a) sólido (por exemplo: cristal de dihidrogenofosfato de potássio - KDP) e do tipo b) líquido (solução de um composto orgânico, como por exemplo: a para-nitroanilina).

A figura 2 mostra o diagrama de níveis de energia associado ao processo da geração de segundo harmônico. As linhas sólidas estão associadas aos níveis de energia do estado fundamental $|a\rangle$ e do primeiro estado excitado $|b\rangle$, enquanto que as linhas pontilhadas $|v_1\rangle$ e $|v_2\rangle$ representam os níveis virtuais de energia [14]. Com isso o efeito de geração de segundo harmônico é classificado como um processo paramétrico, denominação dada aos processos no qual as transições envolvidas são representadas por níveis virtuais [4]. Apesar de na maioria das vezes a geração de segundo harmônico ser referida como um processo simultâneo, ou seja, que o elétron interage simultanea-

mente com os dois fótons, não necessariamente os fótons irão interagir com o elétron no mesmo instante de tempo. Essa defasagem temporal é permitida pelo princípio de incerteza, e é da ordem de $\hbar/\Delta E$, em que ΔE é a diferença de energia entre o nível virtual e o nível real mais próximo [4, 72, 76].

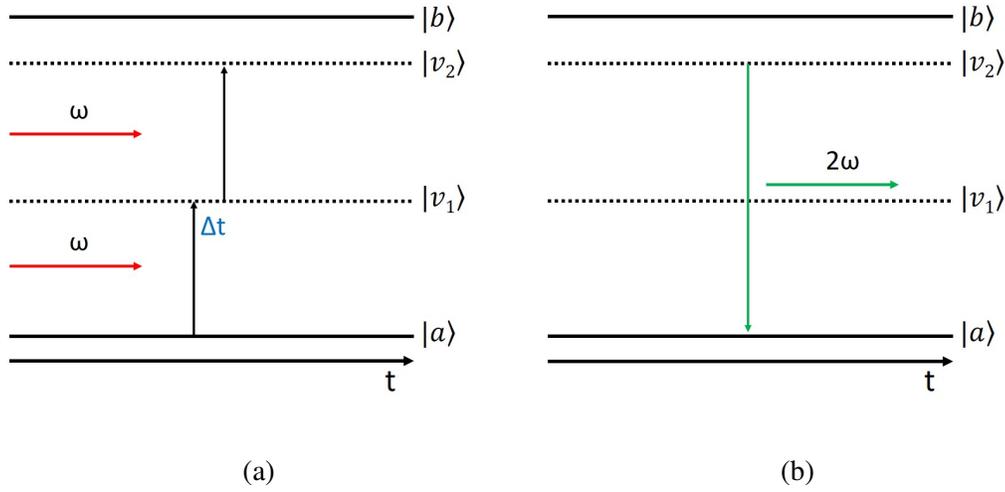


Figura 2 – Ilustração dos níveis de energia referente ao processo de geração de segundo harmônico, no qual ocorre a) aniquilação de dois fótons degenerados, gerando b) um fóton com a soma da energia dos fótons incidentes.

Como mencionado anteriormente, a susceptibilidade elétrica de segunda ordem ($\chi^{(2)}$) responsável pelos efeitos ópticos não lineares de segunda ordem, como por exemplo a geração de segundo harmônico, é a correspondente macroscópica da primeira hiperpolarizabilidade molecular β . Para um sistema com N momentos de dipolo, a relação entre ambas é descrita pela equação 2.20, na qual f_ω e $f_{2\omega}$ são os fatores de correção de campo local na frequência fundamental (ω) e do segundo harmônico 2ω [77].

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = N f_\omega^2 f_{2\omega}^2 \beta(2\omega) \quad (2.20)$$

2.4.2 Absorção de dois fótons

A absorção de dois fótons é um outro processo óptico não linear, no qual um elétron consegue acessar um estado excitado absorvendo dois fótons quase simultaneamente. O conceito teórico deste processo tinha sido explorado durante a tese de doutorado de Maria Göopert-Mayer na *Gottingen University* em 1931. Porém, devido às limitações de intensidade das fontes de excitação, a absorção de dois fótons só foi observada experimentalmente após a invenção do laser. Essa primeira observação experimental ocorreu em 1961, quando Kaiser e seus colaboradores [78] conseguiram detectar a fluorescência induzida via absorção de dois fótons num cristal de $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{+2}$, quando excitado por um laser de Rubi operando em aproximadamente 690 nm. Desde então, a absorção de dois fótons tornou-se uma ferramenta bastante útil em espectroscopia para o estudo mais aprofundado das características dos níveis de energia do meio material e a sua interação com a radiação eletromagnética de alta intensidade.

Para um melhor entendimento do processo de absorção de dois fótons, a figura 3 apresenta um diagrama de dois níveis de energia, indicando as transições envolvidas no processo. Os estados de energia representados pelas linhas sólidas correspondem aos níveis reais de energia, enquanto que a linha pontilhada representa o nível virtual de energia. Neste caso, estamos considerando um caso particular da absorção de dois fótons, que é quando ambos os fótons possuem a mesma energia, ou seja, absorção de dois fótons degenerada [16]. Semelhante à geração de segundo harmônico, a absorção de dois fótons não é necessariamente instantânea, apresentando um defasamento temporal regido pelo princípio da incerteza de Heisenberg.

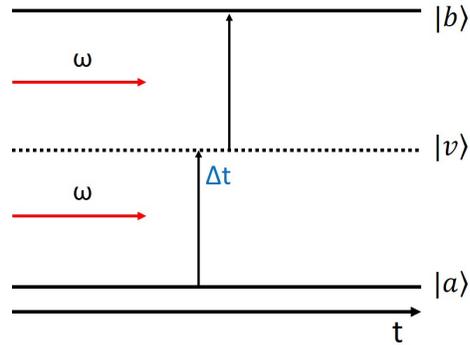


Figura 3 – Diagrama de níveis de energia para o processo da absorção de dois fótons. As linhas sólidas representam os estados reais de energia, enquanto que a linha pontilhada representa o estado virtual de energia.

Assim como qualquer outro tipo de processo óptico não linear, o fenômeno da absorção de dois fótons apenas se torna significativo quando a intensidade de excitação é extremamente elevada. O que por sua vez, implica no surgimento de um novo termo, dependente da intensidade no coeficiente de absorção. Assim sendo, o coeficiente de absorção total do material pode ser descrito matematicamente da seguinte forma:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + I\alpha_{A2F} \quad (2.21)$$

em que α_0 é o coeficiente de absorção linear, I é a intensidade do feixe e α_{A2F} é o coeficiente de absorção de dois fótons. Como exemplo da dependência do processo de absorção de dois fótons com a intensidade, temos na figura 4 um determinado composto molecular em solução sendo excitado via um e dois fótons. A iluminação na parte superior corresponde a emissão de fluorescência quando o composto é excitado no comprimento de onda de 532 nm (via um fóton), enquanto que o pequeno ponto (assinalado com uma seta) mostra a emissão da fluorescência quando o composto é excitado no comprimento de onda de 1064 nm (via dois fótons), revelando que o efeito só torna-se significativo na região do foco, ou seja, quando a intensidade é consideravelmente elevada.



Figura 4 – Processo de emissão de fluorescência excitada via um fóton (iluminação superior) e via dois fótons (seta). Figura retirada da referência [79].

Semelhante ao caso da absorção linear, em que há uma relação direta entre o seu coeficiente de absorção e a parte imaginária da susceptibilidade elétrica ($\chi^{(1)}$), temos também uma relação entre o coeficiente da absorção de dois fótons e a parte imaginária da susceptibilidade elétrica $\chi^{(3)}$ [16]:

$$\alpha_{A2F} = \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2 \epsilon_0 c^2} \text{Im}(\chi^{(3)}). \quad (2.22)$$

no qual n_0 corresponde ao índice de refração linear do meio material. O coeficiente α_{A2F} é a grandeza física macroscópica, que permite quantificar a resposta da absorção de dois fótons em qualquer meio material. No entanto, em meios materiais, em que é possível determinar a concentração, como por exemplo, em soluções líquidas, existe a possibilidade de determinar a seção de choque da absorção de dois fótons (σ_{A2F}), que é a grandeza física microscópica. A relação entre a seção de choque e o coeficiente de absorção de dois fótons é dada pela equação 2.23, no qual N é a densidade de moléculas que podem ser excitadas via dois fótons [16]. Geralmente σ_{A2F} é expressa em unidades de Göppert-Mayer (GM), no qual $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s moléculas}^{-1} \text{ fóton}^{-1}$ [80].

$$\sigma_{A2F} = \frac{\hbar\omega}{N} \alpha_{A2F} \quad (2.23)$$

2.4.3 Modelo de ajuste da soma sobre os estados

O método da soma sobre estados de energia (SOS) é um modelo teórico bastante utilizado para descrever o comportamento espectral da seção de choque da absorção de dois fótons, através do formalismo da teoria de perturbação dependente do tempo [4, 6]. Nessa abordagem vamos considerar o elétron como uma entidade quântica, no qual deve assumir apenas valores discretos de energia enquanto que o campo elétrico da radiação é tratado como uma variável clássica [81]. Inicialmente devemos considerar uma função de onda atômica $\Psi(r, t)$, que satisfaz a equação de Schrödinger dependente do tempo, dada por [82]:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(r, t) \quad (2.24)$$

no qual \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e \hat{H} é o operador Hamiltoniano designado da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.25)$$

em que $\hat{H}_0 = (1/2m)\mathbf{p}^2 + V_0$ corresponde ao Hamiltoniano do sistema não perturbado, V_0 é o potencial escalar do sistema e p é o momento do elétron. $\hat{V}(t)$ é o potencial que descreve a interação do átomo com o campo eletromagnético, que funciona como uma perturbação do sistema, e geralmente é escrito da seguinte maneira:

$$\hat{V}(t) = -\frac{e}{cm} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \quad (2.26)$$

no qual $\mathbf{A} = A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \omega t)} \hat{\mathbf{e}}$ representa o campo monocromático de uma onda plana com vetor de onda k e frequência angular ω , enquanto que $\hat{\mathbf{e}}$ é o versor que representa a direção de polarização da luz. Com isso a equação 2.24 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \left(\frac{1}{2m} \mathbf{P}^2 + V_0 - \frac{e}{cm} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \right) \Psi(r, t). \quad (2.27)$$

Ao considerar que o átomo está exposto a um campo elétrico, a equação de Schrödinger 2.27 torna-se extremamente complicada de ser resolvida. No entanto ao analisar o sistema físico que ela descreve podemos fazer duas considerações fundamentais para a obtenção de uma solução aproximada. A primeira consideração deve levar em conta que o termo perturbativo é muito menor que o termo não perturbado, enquanto que a segunda aproximação é que o campo elétrico interage com o átomo por um intervalo de tempo curto, $t \rightarrow 0$. Com essas considerações, podemos encontrar uma solução para equação 2.27 na forma de uma combinação linear dos autoestados ψ_i de \hat{H}_0 :

$$\Psi(r, t) = \sum_i C_i^{(N)}(t) \psi_i(t) e^{-i\omega_i t} \quad (2.28)$$

no qual os coeficientes $C_i^{(N)}(t)$ fornecem a amplitude da probabilidade que para na N -ésima ordem da perturbação o elétron possua autoestado de energia i no instante t . Substituindo a equação 2.28 na equação 2.27, e multiplicando ambos os membros por ψ_f^* , integrando o resultado final em todo o espaço e utilizando a condição de ortonormalidade, obtemos que:

$$\frac{dC_f^{(N)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_i C_i^{(N-1)}(t) V_{fi}(t) e^{-i\omega_{fi} t} \quad (2.29)$$

no qual V_{fi} são os elementos da matriz do hamiltoniano \hat{V} . Como o processo para obter $C_f(t)$ de forma exata é geralmente bem complexo, uma alternativa para contornar esse inconveniente, é a utilização de uma expansão perturbativa do tipo $C_f(t) = C_f^{(0)} + C_f^{(1)} + C_f^{(2)} + C_f^{(3)} + \dots$, no qual o expoente de cada coeficiente indica a quantidade de fótons envolvida na transição eletrônica. Considerando que na ausência de campo eletromagnético o elétron encontra-se exclusivamente no estado fundamental $|g\rangle$, então temos as seguintes condições: $C_i^{(0)}(t) = 1$ para $i = g$ e $C_i^{(0)}(t) = 0$ para $i \neq g$. Substituindo essas condições na equação 2.29, e considerando que existem m estados permitidos através da absorção de um fóton, podemos obter o primeiro termo da expansão perturbativa relacionado as transições via um fóton:

$$C_m^{(1)} = \frac{A_0}{i\hbar c} \int \sum_m e^{(-i\omega t)} \langle m | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} e^{-i(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r})} | g \rangle e^{-i\omega_{mg} t} dt. \quad (2.30)$$

A equação 2.30 pode ser simplificada através do mecanismo da aproximação de dipolo elétrico, que leva em consideração que o comprimento de onda da radiação eletromagnética é muito superior a dimensão atômica, dessa forma temos que:

$$e^{-i(\frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot\mathbf{r})} = 1 + \frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot\mathbf{r} + \dots \quad (2.31)$$

com isso temos que:

$$C_m^{(1)} = \frac{A_0}{\hbar c} \underbrace{\sum_m \omega_{mg} \langle m | e\mathbf{r} | g \rangle}_{S_{mg}^{(1)}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{mg} - \omega)t}}{i(\omega_{mg} - \omega)} \right) \quad (2.32)$$

no qual ω_{mg} representa a frequência de transição entre os estados m e g e $S_{mg}^{(1)}$ é denominado de tensor da absorção linear ou de um fóton. Uma vez obtido o coeficiente $C_m^{(1)}$, agora já podemos calcular a probabilidade de no instante de tempo t encontrar o elétron no nível m . A probabilidade é dada pelo quadrado do módulo do respectivo coeficiente:

$$P_m^{(1)}(t) = |C_m^{(1)}|^2 = \frac{4A_0^2}{(\hbar c)^2} |S_{mg}^{(1)}|^2 \frac{\text{sen}^2((\omega_{mg} - \omega)t/2)}{(\omega_{mg} - \omega)^2}. \quad (2.33)$$

Na prática, o resultado é observado somente após a interação da onda eletromagnética com o meio material, dessa forma se considerarmos um tempo relativamente alto, ou seja se aplicarmos o limite ($t \rightarrow \infty$), teremos o comportamento geral da probabilidade, de forma que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{\text{sen}^2((\omega_{mg} - \omega)t/2)}{(\omega_{mg} - \omega)^2} \right) = \frac{\pi t}{2} \delta(\omega_{mg} - \omega) \quad (2.34)$$

logo a expressão da probabilidade toma a seguinte forma:

$$P_m^{(1)}(t) = |C_m^{(1)}|^2 = \frac{2A_0^2\pi}{(\hbar c)^2} |S_{mg}^{(1)}|^2 t \delta(\omega_{mg} - \omega). \quad (2.35)$$

Analisando a expressão da probabilidade notamos que ela satisfaz a condição de monocromaticidade da onda eletromagnética. No entanto, sabemos que na prática o feixe do laser possui

uma largura espectral da ordem de alguns poucos nanômetros, em outras palavras, o laser não é perfeitamente monocromático. Sendo assim, podemos admitir o uso de duas funções de distribuição para descrever o comportamento do material e do laser, $g_f(\omega)$ e $g_L(\omega)$, desde que satisfaçam a seguinte relação:

$$\int g_f(\omega)d\omega = \int g_L(\omega)d\omega = 1 \quad (2.36)$$

com isso a equação 2.35 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$P_m^{(1)}(t) = |C_m^{(1)}|^2 = \frac{2A_0^2\pi t}{(\hbar c)^2} |S_{mg}^{(1)}|^2 g_f(\omega)g_L(\omega) \quad (2.37)$$

Quando os elétrons de um meio material absorvem um fóton, conseqüentemente eles são promovidos para um estado excitado de energia, e a eficiência dessa transição depende justamente da probabilidade. Matematicamente, a população eletrônica de um nível de maior energia é diretamente proporcional com a probabilidade de acordo com a seguinte relação:

$$N_f(t) = N_g(0)P^{(N)}(t) \quad (2.38)$$

no qual $N_g(0)$ é o número de elétrons no estado fundamental no instante de tempo $t = 0$. Substituindo a equação 2.37 na equação 2.38, temos que:

$$N_m(t) = N_i(0)2\pi t \left(\frac{A_0\omega}{\hbar c} \right)^2 |S_{mg}^{(1)}|^2 g_m(\omega) \quad (2.39)$$

Como podemos observar, a expressão que descreve a população eletrônica no estado excitado é uma função temporal, e é mais conveniente escrevê-la na forma de equação de taxa, a qual fornece a evolução temporal da população eletrônica entre os estados de energia. Dessa forma:

$$W_{mg}^{(1)} = \frac{1}{N_g(0)} \frac{dN_m(t)}{dt} = 2\pi \left(\frac{A_0\omega}{\hbar c} \right)^2 \sum_m |\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{mg}|^2 g_m(\omega) \quad (2.40)$$

Apesar da equação 2.40 revelar muitas informações referentes ao nosso sistema em estudo, existe um parâmetro puramente molecular muito investigado no campo da óptica não linear que é a seção de choque da absorção. Esta por sua vez, é definida matematicamente como a razão entre a taxa de transição e o fluxo de fótons elevado ao número de fótons envolvidos na transição eletrônica, ou seja [83]:

$$\sigma_{fi}^{(N)} = \frac{W_{fi}^{(N)}}{\phi^N} \quad (2.41)$$

no qual, no sistema CGS de unidades, o fluxo de fótons é dado por:

$$\phi = \frac{\omega^2 A_0^2}{4\pi c \hbar \omega} \quad (2.42)$$

dessa forma temos que para absorção de um fóton, a seção de choque é dada por:

$$\sigma_{mg}^{(1)} = 2 \frac{(2\pi)^3}{hc} \omega \left| \sum_m \hat{e} \cdot \vec{\mu}_{mg} \right|^2 g_m(\omega). \quad (2.43)$$

Seguindo o procedimento adotado para a obtenção da seção de choque da absorção de um fóton, podemos obter as seções de choque das absorções multi-fotônicas. O próximo coeficiente da expansão é $C_n^{(2)}(t)$ que está associado ao efeito da absorção de dois fótons. Neste caso, estamos perante uma transição que ocorre em dois passos, inicialmente o elétron absorve um fóton e é promovido a um nível virtual de energia e imediatamente um outro fóton promove esse elétron para um nível excitado de energia (real). Substituindo a equação 2.32 na equação 2.29, obtemos:

$$C_n^{(2)} = \frac{A_0^2}{(\hbar c)^2} \sum_{m,n} \underbrace{\left(\frac{\omega_{mg} \omega_{nm} (\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{ng}) (\vec{\mu}_{mg} \cdot \hat{e})}{\omega_{ng} - \omega} \right)}_{S_{ng}^{(2)}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{ng} - 2\omega)t}}{i(\omega_{ng} - 2\omega)} \right) \quad (2.44)$$

em que $S_{ng}^{(2)}$ é o tensor que descreve o processo da absorção de dois fótons. A probabilidade do elétron estar no nível n no instante de tempo t via absorção de dois fótons é dada por:

$$P_n^{(2)}(t) = |C_n^{(2)}|^2 = \frac{4A_0^2}{(\hbar c)^2} |S_{ng}^{(2)}|^2 \frac{\text{sen}^2((\omega_{ng} - 2\omega)t/2)}{(\omega_{ng} - 2\omega)^2}. \quad (2.45)$$

considerando o limite quando $t \rightarrow \infty$ e a população eletrônica no estado excitado, a taxa de transição para a absorção de dois fótons é:

$$W_{ng}^{(2)} = 2\pi \left(\frac{A_0^2 \omega^2}{(\hbar c)^2} \right)^2 \left| \sum_{m,n} \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{nm})(\vec{\mu}_{mg} \cdot \hat{e})}{\omega_{mg} - \omega} \right|^2 g_n(2\omega) \quad (2.46)$$

Conhecendo a taxa de transição podemos encontrar a seção de choque da absorção de dois fótons através da relação apresentada na equação 2.41. Desta forma, a seção de choque fica:

$$\sigma_{ng}^{(2)} = 4 \frac{(2\pi)^5}{(hc)^2} \omega^2 \left| \sum_{m,n} \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{nm})(\vec{\mu}_{mg} \cdot \hat{e})}{\omega_{mg} - \omega} \right|^2 g_n(2\omega) \quad (2.47)$$

analisando a equação 2.47 encontramos uma inconsistência no seu denominador, uma vez que, quando a frequência da radiação eletromagnética se aproxima da frequência de transição, o denominador vai para zero e a seção de choque tende a infinito. Esse inconveniente é solucionado com a inserção de um fator de amortecimento (*damping*) associado à largura de linha do espectro eletrônico do material. Além do mais, é importante adicionar o fator de campo local de Onsager ($L = 3n^2/2n^2 + 1$), no qual n é o índice de refração do solvente, que leva em conta a interação do cromóforo com o solvente. Com isso, a equação 2.47 fica da seguinte forma:

$$\sigma_{ng}^{(2)} = 4 \frac{(2\pi)^5}{(hc)^2} \omega^2 L^4 \left| \sum_{m,n} \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{nm})(\vec{\mu}_{mg} \cdot \hat{e})}{\omega_{mg} - \omega - i\Gamma_{mg}} \right|^2 g_n(2\omega) \quad (2.48)$$

no qual o somatório atua sobre todos os estados eletrônicos possíveis. Vale ressaltar que a seção de choque da absorção de dois fótons depende da polarização do feixe incidente e dos vetores dos momentos de dipolo de transição. Num meio isotrópico, como uma solução por exemplo, as moléculas estão aleatoriamente orientadas em relação a polarização da radiação eletromagnética incidente, dessa forma, o valor médio do momento de dipolo considerando que o feixe do laser está linearmente polarizado, nos leva a seguinte relação:

$$\langle (\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{mn})^2 (\vec{\mu}_{mg} \cdot \hat{e})^2 \rangle = \frac{(2\cos^2(\theta) + 1)}{15} |\vec{\mu}_{mg}|^2 |\vec{\mu}_{nm}|^2 \quad (2.49)$$

no qual θ é o ângulo entre os momentos de dipolo de transição. Além disso, Ward *et al.* [84] apresentou um método alternativo no qual considera apenas os estados mais relevantes ou mais acessados via absorção de dois fótons, com a finalidade de obter uma expressão mais simplificada para a descrição do comportamento espectral da seção de choque da absorção de dois fótons. Usando esse modelo, e considerando que os compostos estudados neste trabalho possuem dois estados finais (m, n) , assumindo que os momentos de dipolo são paralelos e substituindo a equação 2.49 na equação 2.48 temos que:

$$\sigma_{ng}^{(2)} = \frac{128}{5} \frac{\pi^5}{(cnh)^2} L^4 \frac{\omega^2}{(\omega_{mg} - \omega)^2 + \Gamma_{ng}^2} \left[\frac{|\vec{\mu}_{mg}|^2 |\vec{\mu}_{nm}|^2}{(\omega_{mg} - 2\omega)^2 + \Gamma_{mg}^2} \right] \quad (2.50)$$

sendo que consideramos $g_n(2\omega)$ como uma função Lorentziana.

2.4.4 Regras de seleção

As regras de seleção constituem um conjunto de condições ou restrições utilizadas para prever a possibilidade de uma transição eletrônica [85]. Quando estamos tratando da absorção de um e dois fótons, os estados observados pela transição via um fóton não necessariamente serão observados pela transição via dois fótons e vice-versa. Neste texto iremos focar no caso da regra de seleção via momento de dipolo, às vezes também denominada de regra de seleção de Laporte [49]. Neste caso, a peça chave é a paridade das funções de onda dos estados quânticos envolvidos na transição. Em particular, as funções de onda ψ de moléculas centrossimétricas possuem paridade bem definida, e podem ser do tipo *gerade* $\psi_g(r)$ ou *ungerade* $\psi_u(r)$, as quais obedecem às seguintes relações [86]:

$$\begin{aligned} \psi_g(r) &= \psi_g(-r), \\ \psi_u(r) &= -\psi_u(-r). \end{aligned} \quad (2.51)$$

Como já vimos nas equações 2.32 e 2.44, os tensores que governam as absorções de um e dois fótons dependem do operador momento de dipolo elétrico, que por sua vez trata-se de uma função ímpar. Para o caso da absorção de um fóton, o estado fundamental $|g\rangle$ e o final $|n\rangle$ podem apresentar paridades iguais ou diferentes. Caso eles apresentem mesma paridade o resultado da integral do momento de dipolo será identicamente nulo, e conseqüentemente a transição é dita proibida. Enquanto que se eles possuírem paridades diferentes o resultado da integral será diferente de zero, e portanto a transição é considerada como permitida. Em outras palavras, a transição via um fóton é permitida quando os estados fundamental e excitado apresentam diferentes paridades [87]. No caso da absorção de dois fótons que envolve um estado intermediário, temos que analisar detalhadamente as duas possibilidades. No primeiro caso vamos considerar que o nível intermediário possui paridade igual a pelo menos um dos estados $|g\rangle$ ou $|n\rangle$, logo de imediato o termo da integral será nulo, e a transição portanto é proibida. No segundo caso, supondo que a paridade do nível intermediário é diferente dos demais estados, os termos das integrais não se anulam, e logo a transição é permitida. Desta forma para que uma transição via dois fótons ocorra, é necessário que os estados inicial e final tenham mesma paridade. Com isso, verifica-se que para o caso de moléculas centrossimétricas as regras de seleção são opostas, e com isso estados que são acessados via um fóton são proibidos via dois fótons e vice-versa. Por outro lado, quando tratamos de moléculas não centrossimétricas a abordagem fica um pouco diferente, uma vez que as funções de onda que descrevem este tipo de molécula não possuem paridade bem definida. Desta forma, estados que são acessados via um fóton também podem ser acessados por dois fótons. Quando isso ocorre, dizemos que houve um relaxamento das regras de seleção.

2.5 Não linearidade óptica em compostos orgânicos

O estudo das propriedades ópticas não lineares dos compostos orgânicos tiveram um aumento considerável durante as últimas décadas [88]. O motivo de tanto interesse nesses materiais está relacionado com algumas características físico-químicas dos mesmos, dentre as quais pode-

mos destacar: flexibilidade de alteração da estrutura molecular, estabilidade química e baixo custo de síntese [7]. Estas características devidamente customizadas podem gerar significativas respostas ópticas não lineares [89]. A origem da resposta óptica não linear nos compostos orgânicos surge devido à deformação da sua nuvem eletrônica ao interagir com um campo elétrico de alta intensidade. A magnitude dessa deformação está diretamente relacionada com a mobilidade dos elétrons deslocalizados, ou seja, quanto maior for a mobilidade eletrônica maior será a resposta óptica não linear do meio material [90]. A maioria dos átomos que compõem o nosso meio material são átomos de carbono e hidrogênio fazendo ligações interatômicas simples, duplas ou triplas. Sabendo que os elétrons das ligações duplas ou triplas tem maior mobilidade, compostos orgânicos com uma maior predominância deste tipo de ligações tende a ter uma maior resposta óptica não linear.

Os átomos de carbono apresentam orbitais atômicos do tipo s e p , e sua ligação é possível devido à formação de orbitais moleculares σ e π . O orbital molecular σ é formado pela superposição espacial de dois orbitais do tipo s , enquanto que o orbital molecular π é formado pela sobreposição lateral dos orbitais $2p$. A razão pela qual essas ligações acontecem estão relacionadas ao fato do átomo de carbono apresentar o fenômeno da hibridização, que surge da combinação linear dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$, possibilitando a formação de orbitais sp , sp^2 e sp^3 . Os orbitais sp^3 formam apenas ligações do tipo σ , enquanto que os orbitais sp^2 e sp formam além de ligações σ as ligações π . Por exemplo, a estrutura molecular do etileno que está representada na figura 5, a qual pode-se visualizar as ligações σ ao longo do eixo intermolecular entre os átomos de carbono e a ligação π que surge da interação entre os orbitais paralelos [91].

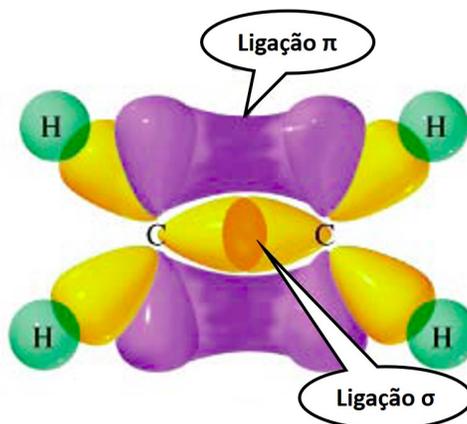


Figura 5 – Orbitais moleculares do etileno, no qual é possível observar as ligações do tipo σ e π . Figura adaptada da ref. [91].

Alguns estudos mostram que alternância contínua de ligações simples, duplas e/ou triplas facilita a mobilidade eletrônica. As estruturas moleculares que possuem essa configuração são denominadas de estruturas conjugadas, como a exemplificada na figura 6. O aumento da extensão da cadeia conjugada, faz com que o composto orgânico fique mais susceptível a elevadas polarizações, que por sua vez, implica num aumento significativo da resposta óptica não linear. Por outro lado, esse mecanismo possui algumas restrições que inviabilizam o uso de moléculas demasiadamente extensas, como por exemplo: a redução da estabilidade mecânica, térmica e foto-química [7].

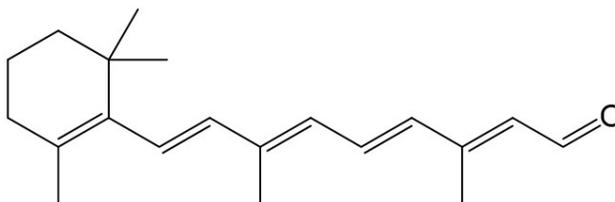


Figura 6 – Exemplo de estrutura molecular conjugada com alternância de ligações simples e duplas.

Outro mecanismo importante na otimização da resposta não linear em compostos orgânicos é a adição de grupos doadores e aceitadores de carga (*push-pull*). Quando esses são interligados a uma estrutura conjugada, eles provocam uma deslocalização da distribuição de carga da molécula mesmo sem a incidência de radiação. Com isso, a nuvem eletrônica tende a apresentar uma

maior polarizabilidade quando exposta a pulsos ópticos de alta intensidade. Além do mais, esses grupos provocam uma quebra de simetria na densidade de carga, favorecendo os efeitos ópticos não lineares de ordem par, como por exemplo, a geração de segundo harmônico. Contudo, já foi observado que em algumas estruturas moleculares, a resposta óptica não linear diminuiu com a adição de grupos substituintes [92]. Essa redução está associada com a interação eletrostática entre os grupos, que em alguns casos pode resultar numa torção da molécula, e conseqüentemente prejudica a mobilidade eletrônica. De fato, a planaridade da estrutura molecular é um fator crucial para a mobilidade eletrônica e conseqüentemente para uma resposta óptica não linear.

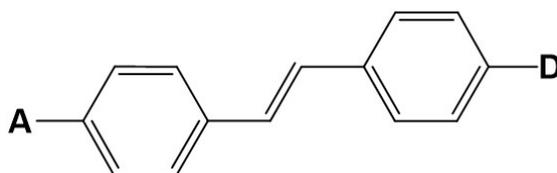


Figura 7 – Exemplo ilustrativo de estrutura conjugada com grupos doadores e aceptadores de carga ligados a sua extremidade.

É neste contexto que estruturas moleculares orgânicas de dimensões reduzidas, ou seja, com uma cadeia conjugada curta, mas com aceptadores ou doadores nas suas extremidades, são de extrema importância para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos, caso apresentem uma boa resposta óptica não linear. Alguns exemplos destes compostos são: chalconas [44, 61], oxazoles [54], dibenzalacetona [93] e dibenzoilmetano [94].

Parte III

Metodologia

3 Compostos e caracterização

3.1 Dibenzalacetonas

Os compostos moleculares investigados neste trabalho pertencem a família da dibenzalacetona (1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona), também denominada de dibenzilidenoacetona, e que do ponto de vista químico, pode ser definida como uma estrutura orgânica composta por cetonas α , β -insaturadas em que dois anéis aromáticos estão interligados através de uma ponte conjugada [95, 96]. Essas moléculas são amplamente utilizadas na indústria farmacêutica, bem como na produção de cosméticos e de protetores solares (devido ao elevado coeficiente de absorvidade molar na região dos 330 nm) [97, 98]. Recentemente, foram reportados alguns estudos com compostos derivados da dibenzalacetona que revelam propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, com magnitude promissora para aplicações fotônicas [11, 62, 63]. Esses compostos se destacam pela alta versatilidade sintética, que permite a obtenção de novas estruturas, podendo servir de canal para a otimização das propriedades ópticas não lineares. Além do mais, o baixo coeficiente de absorvidade molar na região do visível e infravermelho próximo, aliada à facilidade de cristalização na forma não centrossimétrica, fazem desses materiais potenciais candidatos para aplicações fotônicas não ressonantes [8, 18, 63]. A tabela 2 apresenta algumas informações básicas referentes aos compostos estudados, tais como: nome do composto segundo a nomenclatura da IUPAC, designação, fórmula química e massa molecular.

Tabela 2 – Nome, designação, fórmula química e peso molecular dos compostos moleculares estudados.

Nome	Designação	Fórmula	Massa (u)
(1E,4E)-1,5-bis(4-bromophenyl)penta-1,4-dien-3-one	4-DBDBA	$C_{17}H_{12}Br_2O$	389,93
(1E,4E)-1,5-bis(4-chlorophenyl)penta-1,4-dien-3-one	4-DCDBA	$C_{17}H_{12}Cl_2O$	302,03
(1E,4E)-1,5-bis(4-fluorophenyl)penta-1,4-dien-3-one	4-DFDBA	$C_{17}H_{12}F_2O$	270,09
(1E,4E)-1,5-bis(2-methoxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one	2-DMDBA	$C_{19}H_{18}O_3$	294,13
(1E,4E)-1,5-bis(4-methoxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one	4-DMDBA	$C_{19}H_{18}O_3$	294,13

Todas as amostras utilizadas neste estudo foram sintetizadas pelo grupo do professor Marcelo Siqueira Valle do Departamento de Química da Universidade Federal de São João Del Rey. Esses compostos foram obtidos por meio da técnica de condensação aldólica Claisen-Schmidt utilizando-se o seguinte procedimento: foi preparada uma solução do aldeído aromático contendo o substituinte desejado (1.41 g, 10 mmol) em etanol (10 mL), e na sequência tal solução foi adicionada numa solução de hidróxido de sódio (0.40 g, 10 mmol) em etanol (10 mL). A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente por aproximadamente 60 minutos até se observar a formação de um precipitado. A reação foi monitorada por meio de Cromatografia em Camada Delgada (CCD), da qual pode-se comprovar o consumo do material de partida. O sólido formado foi separado por filtração a vácuo, e os rendimentos obtidos ficaram entre 80% a 91%. Todas as estruturas moleculares dos compostos foram caracterizadas e confirmadas por meio da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN). Os espectros de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) foram obtidos em soluções de clorofórmio deuterado (CDCl_3). Na figura 8, estão apresentados as estruturas moleculares dos derivados de dibenzilacetona analisados neste trabalho.

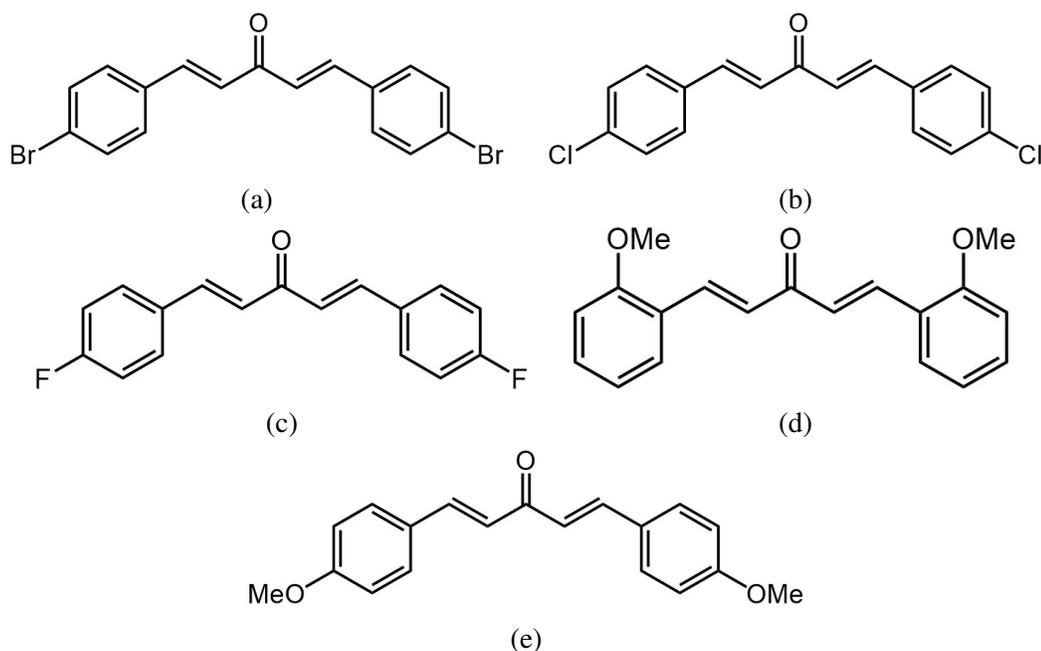


Figura 8 – Estrutura molecular dos compostos derivados da dibenzilacetona estudados neste trabalho.

3.2 Técnica de espalhamento de hiper-Rayleigh

A técnica de espalhamento de hiper-Rayleigh (do inglês, *hyper-Rayleigh scattering* - HRS) foi proposta por Clays e Persoons em 1991 [99], e permite a determinação da primeira hiperpolarizabilidade molecular (β) em diversos meios em fase líquida, tais como: soluções orgânicas polares e apolares, espécies iônicas e sistemas coloidais [100, 101]. O princípio de funcionamento dessa técnica consiste em monitorar a intensidade da luz espalhada no comprimento de onda do segundo harmônico em função da intensidade do feixe laser incidente, ou seja, a técnica consiste em monitorar a eficiência da geração do segundo harmônico. Em pouco tempo a técnica tornou-se uma das mais importantes e utilizadas por grupos de pesquisa que estudam este fenômeno, uma vez que além do aparato experimental relativamente simples, o HRS apresenta algumas vantagens em relação à tradicional técnica da geração de segundo harmônico induzido por um campo elétrico (inglês "*Electric-Field Induced Second Harmonic Generation*- EFISH) [102, 103]. As principais vantagens a se destacar são: a não obrigatoriedade de conhecer o momento do dipolo, nem a segunda hiperpolarizabilidade molecular (γ), além de não ser necessário estimar os campos locais e nem aplicar um campo elétrico estático na amostra em análise. Na figura 9, têm-se a ilustração do experimento do HRS, no qual as linhas verdes indicam que o espalhamento do segundo harmônico da radiação incidente ocorre em todas as direções.

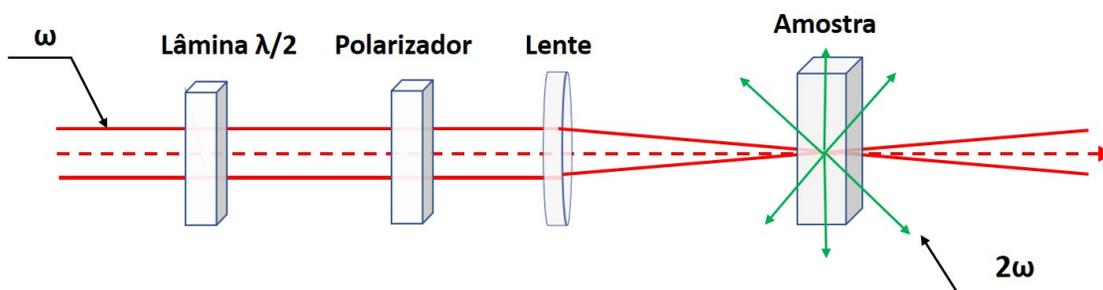


Figura 9 – Esquema ilustrativo da técnica convencional do espalhamento hiper-Rayleigh.

A intensidade da luz incidente é um dos parâmetros mais essenciais da técnica de HRS, e o seu controle é de extrema importância para a confiabilidade e a reprodutibilidade dos resulta-

dos experimentais. Como podemos observar no esquema da figura 9, a variação da intensidade é feita através de uma lâmina de meia onda e um polarizador. Como a técnica de HRS precisa ser realizada em várias intensidades de excitação, o controle manual da intensidade torna o experimento demorado e sujeito a grandes flutuações do laser. No entanto, Franzen e colaboradores [105] apresentaram uma extensão da técnica convencional, no qual substitui o controle mecânico da intensidade do feixe laser, por um trem de pulsos (figura 10), reduzindo consideravelmente o tempo da medição de β .

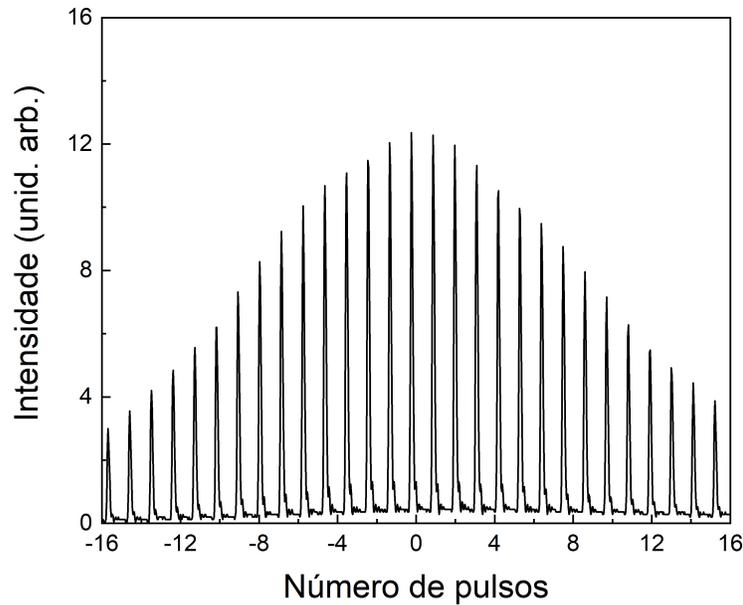


Figura 10 – Trem de pulsos gerado através de um laser de Nd:YAG operando no regime *Q-Switched/mode-locked*.

Para uma única molécula, a intensidade da luz espalhada no comprimento de onda do segundo harmônico está diretamente relacionada com a média orientacional de $\langle \beta \rangle$, de acordo com a seguinte expressão [77]:

$$I_{2\omega} = \frac{16\pi^5}{c\lambda^4 r^2} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_{\omega}^2, \quad (3.1)$$

em que c é a velocidade da luz no vácuo, λ é o comprimento de onda de excitação e r é a distância à molécula espalhadora. Entretanto, nos experimentos de HRS utiliza-se uma densidade da ordem de

10^{17} moléculas/cm³ distribuídas de forma homogênea e não interagente. Desta forma, a intensidade total da luz espalhada por N moléculas, é dada por:

$$I_{2\omega} = \frac{16\pi^5}{c\lambda^4 r^2} N f_{\omega}^4 f_{2\omega}^2 \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_{\omega}^2 \quad (3.2)$$

no qual f_{ω} e $f_{2\omega}$ são os fatores de campo local. Para o caso específico de uma solução binária (solvente e soluto) onde ambos contribuem para o sinal HRS, a intensidade $I_{2\omega}$ é composta pela soma das contribuições individuais de cada espécie:

$$I_{2\omega} = G \left(N_s \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_s + N_m \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_m \right) I_{\omega}^2 \quad (3.3)$$

no qual o fator G inclui não somente o comprimento de onda e os fatores de campo local, mas também alguns fatores como a geometria do experimento e a eficiência dos detectores. Os subíndices s e m referem-se ao solvente e ao composto molecular em análise.

O resultado experimental obtido a partir de um experimento de HRS apresenta um comportamento descrito pela equação 3.3. Tendo em mente que a intensidade do espalhamento $I_{2\omega}$ é medida em função da excitação I_{ω} , as densidades N_s e N_m são conhecidas, o valor de β_s também é conhecido, uma vez que é obtido na literatura para a maioria dos solventes. Restando apenas duas variáveis desconhecidas na equação 3.3: o fator instrumental G e β do composto molecular em estudo. Uma das alternativas para a extração do valor de β , é o método da referência externa (MRE), que implica a utilização de um composto de referência, devidamente caracterizado e com valores bem definidos na literatura para o solvente e o comprimento de onda de excitação utilizado [106]. Geralmente para experimentos utilizando a excitação em 1064 nm utiliza-se o composto molecular da para-nitroanilina (PNA), por se tratar de uma molécula com o valor de β determinado em diferentes solventes e por diferentes técnicas [107]. Por questões de nomenclatura, iremos chamar a primeira hiperpolarizabilidade molecular do PNA por β_r (em que r significa referência), enquanto que a primeira hiperpolarizabilidade molecular das amostras em estudo serão denominadas como β_d (no qual d significa desconhecido).

Para a aplicação do MRE, inicialmente mede-se o sinal de HRS do composto de referência e do amostra em estudo para diferentes concentrações. Dessa forma teremos uma coleção de coeficientes quadráticos (CQ) em função da densidade de soluto N :

$$\begin{aligned} \left(\frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} \right)_{i,r} &= G \left(N_s \beta_s^2 + N_{i,r} \beta_r^2 \right) \\ &= CQ_{i,r} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} \right)_{j,d} &= G \left(N_s \beta_s^2 + N_{j,d} \beta_d^2 \right) \\ &= CQ_{j,d}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

Vale ressaltar que é de extrema importância que a geometria do experimento permaneça inalterada durante toda a medida, a fim de garantir que o parâmetro G seja constante. E desta forma, o gráfico dos coeficientes quadráticos em função de N_i apresenta um comportamento linear. A título de exemplificação na figura 11 temos os gráficos utilizados para o MRE.

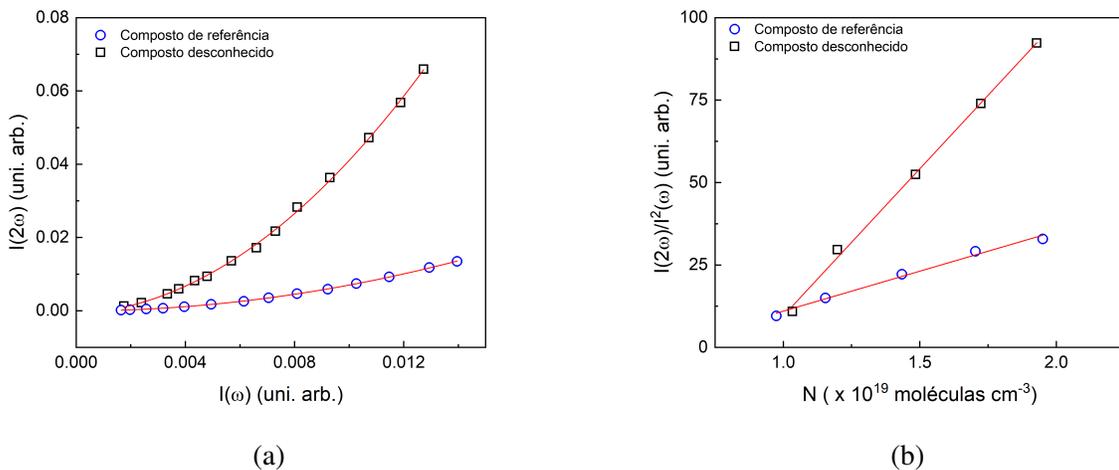


Figura 11 – Gráfico exemplificativo mostrando a dependência quadrática da intensidade da luz espalhada no segundo harmônico com a intensidade do feixe incidente. Gráficos ilustrativo mostrando o comportamento linear dos coeficientes quadráticos $CQ_{i,r}$ e $CQ_{j,d}$ com a variação da densidade de moléculas.

As equações 3.6 e 3.7 apresentam a relação de proporcionalidade entre a primeira hiper-

polarizabilidade molecular e o coeficiente angular da figura 11b, em que pelo MRE o valor da primeira hiperpolarizabilidade da amostra referência β_r é obtido na literatura, enquanto que o valor da primeira hiperpolarizabilidade molecular da composto em estudo é obtida após a combinação dessas equações na equação 3.8.

$$B_p = G\beta_p^2 \quad (3.6)$$

$$B_d = G\beta_d^2 \quad (3.7)$$

$$\beta_d = \sqrt{\beta_p^2 \frac{B_d}{B_p}}. \quad (3.8)$$

O sistema experimental utilizado neste trabalho é apresentado na figura 12. Ele é constituído de um laser de Nd:YAG operando na sua frequência fundamental, que corresponde ao comprimento de onda excitação $\lambda_{exc} = 1064$ nm. O feixe laser é modulado através de um *Q-switch* e *mode-lock*, gerando um trem de pulsos com uma envoltória temporal de aproximadamente 100 ps, modulado por um envelopamento temporal de 300 ns. No caminho óptico é inserido os seguintes elementos: um bloqueador de feixe responsável por interceptar o feixe no intervalo das medidas, evitando assim que a amostra seja irradiada por um longo período de tempo, um polarizador (P) para o controle da potência do feixe e um divisor de feixe (BS) que desvia parte do feixe para um detector de referência. Para evitar sinais espúrios, a cubeta e o sistema de coleta do sinal do segundo harmônico são colocados dentro de uma câmara escura com um filtro passa-alta (HPF) na entrada, eliminando qualquer luz visível que acompanha o feixe laser. A coleta do sinal do segundo harmônico é feita perpendicularmente ao feixe de incidência, e com o intuito de melhorar a relação sinal/ruído é colocado um espelho côncavo (M) do lado oposto ao da fotomultiplicadora. O sinal é detectado por uma fotomultiplicadora (PMT), que conta um filtro passa-banda (BPF), centrado no segundo harmônico do laser, na sua entrada evitando a coleta de sinal proveniente de fluorescência via absorção multifotônica.

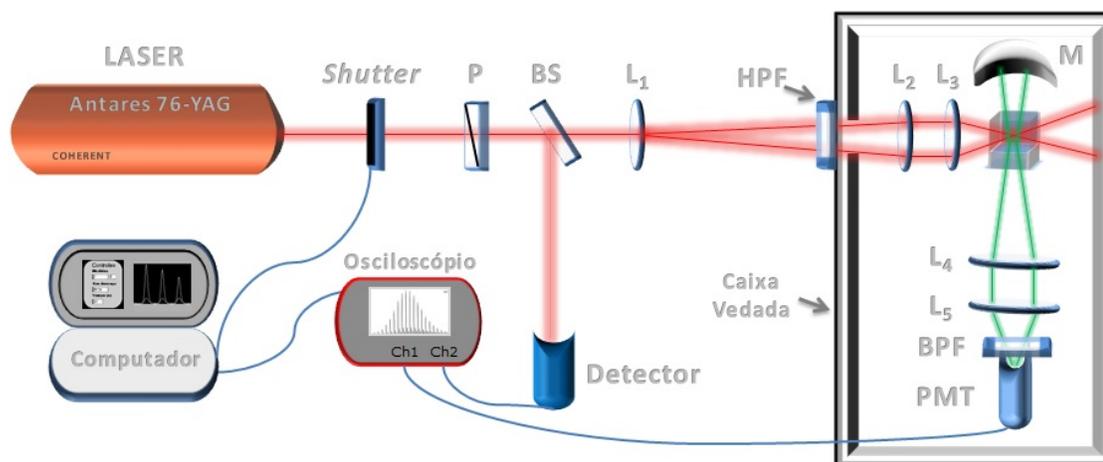


Figura 12 – Ilustração correspondente a montagem experimental da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh. Figura adaptada da referência [61].

A relação entre $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$ e as componentes do tensor molecular $\beta_{\zeta\eta\xi}$ depende da polarização do feixe incidente e da geometria de espalhamento. Em geral, nos experimentos de HRS a coleção do sinal espalhado na frequência do segundo harmônico é coletado perpendicularmente ao feixe de excitação. Assumindo que o sistema de coordenadas do laboratório no qual descreve o feixe do laser é (X, Y, Z) e o sistema da molécula é (x, y, z) , sendo um sistema experimental como apresentado na figura 13, em que o feixe de excitação na frequência fundamental está se propagando na direção X , polarizado na direção Z e coletado na direção Y [108], a relação entre $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$ e as médias detectadas no sistema do laboratório é dada pela equação 3.9.

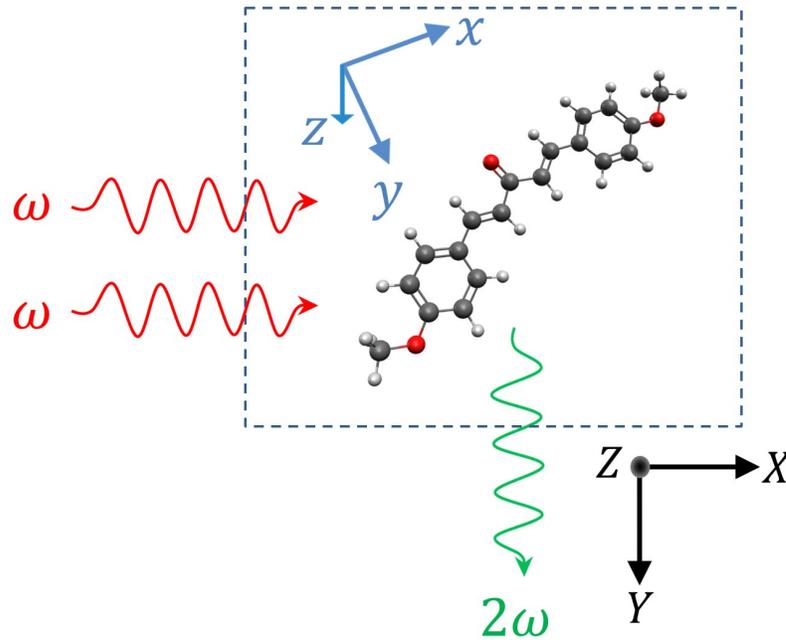


Figura 13 – Esquema do processo de espalhamento hiper-Rayleigh considerando uma onda eletromagnética incidente linearmente polarizada e o sistema de coleção perpendicular a excitação.

$$\langle \beta_{HRS} \rangle = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} \quad (3.9)$$

e a relação das médias macroscópicas com as componentes do tensor molecular sem assumir as simetrias de Kleinman's são dadas por [109]:

$$\begin{aligned} \langle \beta_{ZZZ} \rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \\ & \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\xi\xi} + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\xi\xi} + \\ & \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\xi\xi\eta} + \frac{2}{210} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\xi}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\xi} \beta_{\eta\zeta\xi} \end{aligned} \quad (3.10)$$

e

$$\begin{aligned}
\langle \beta_{ZXX} \rangle = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \\
& \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\xi\xi} - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\xi} \beta_{\eta\eta\xi} - \\
& \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\xi\xi} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\xi}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\xi} \beta_{\eta\zeta\xi}.
\end{aligned} \quad (3.11)$$

No entanto para sistemas moleculares de baixa simetria, a escolha do plano fica consideravelmente complicada e o risco de obter uma grande discrepância entre os valores é consideravelmente elevado. Uma alternativa para contornar esse inconveniente é aplicando o formalismo do rotacional invariante [110,111]. Nesse formalismo, o tensor da primeira hiperpolarizabilidade é representado por duas contribuições: uma dipolar ($\beta_{J=1}$) e outra octupolar ($\beta_{J=3}$). Nesse formalismo o $\langle \beta_{HRS} \rangle$ é representado da seguinte forma:

$$\langle \beta_{HRS} \rangle = \sqrt{\frac{2}{9} |\beta_{J=1}|^2 + \frac{2}{21} |\beta_{J=3}|^2} \quad (3.12)$$

no qual:

$$|\beta_{J=1}|^2 = \frac{3}{5} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{6}{5} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{3}{5} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 + \frac{3}{5} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\eta\xi\xi} \quad (3.13)$$

e

$$|\beta_{J=3}|^2 = \frac{2}{5} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 - \frac{6}{5} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{12}{5} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{3}{5} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\eta\xi\xi} + \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\xi\eta}^2. \quad (3.14)$$

Estas equações foram utilizadas no pós-processamento dos valores teóricos obtidos pelo programa de cálculos-químico quânticos Gaussian, para calcular a primeira hiperpolarizabilidade estática ($\omega' = 0$) e dinâmica ($\omega' = 2\omega$). Com o objetivo de sistematizar, agilizar e evitar erros de cálculos no pós-processamento foi desenvolvido um programa em Matlab. Esse programa foi desenvolvido em conjunto com o Dr. Luis Abegão, em que a interface gráfica do mesmo é apresentada na figura 14.

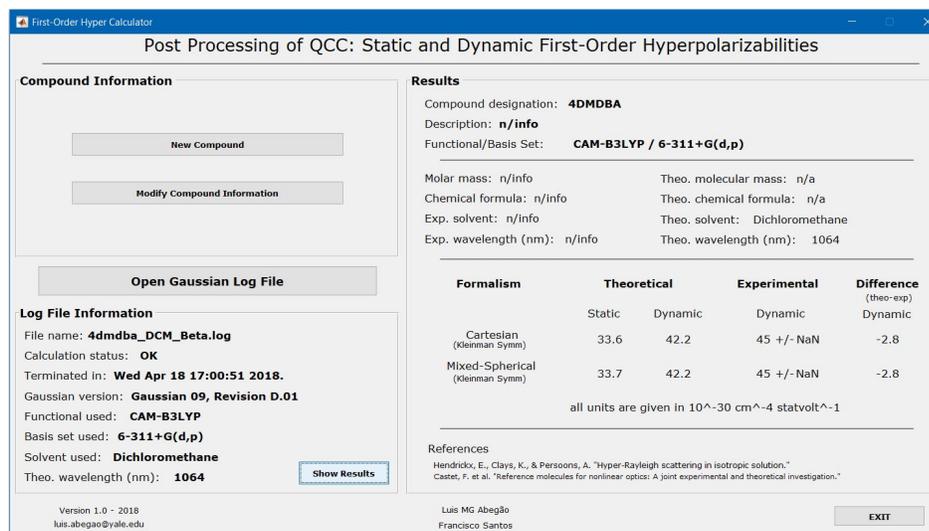


Figura 14 – Interface gráfica do programa de pós-processamento desenvolvido em Matlab para calcular os valores finais da primeira hiperpolarizabilidade molecular estática e dinâmica, através das componentes calculadas pelo Gaussian.

3.3 Técnica de varredura-Z

Uma maneira de caracterizar as propriedades ópticas não lineares relacionadas à refração e absorção não linear de amostras sólidas ou líquidas é através da técnica de varredura-Z. Ela foi proposta em 1989 por Sheik-Bahae e colaboradores [112, 113], e desde então tornou-se referência no estudo dessa classe de fenômenos. As vantagens da varredura-Z são a alta sensibilidade, aparato experimental relativamente simples e fácil análise dos resultados. Enquanto que outras técnicas como a interferometria não linear [114], mistura degenerada de quatro ondas [115], rotação elipsoidal [116], apesar da alta sensibilidade requer um aparato experimental bastante complexo. Além disso, há também as medidas de distorção espacial do feixe [117] que exigiam uma análise muito detalhada da propagação do feixe no interior da amostra.

O princípio de funcionamento da técnica de varredura-Z consiste em monitorar a variação da transmitância de um feixe laser em função da intensidade na qual a amostra é excitada. A variação da intensidade é obtida com o uso de uma lente convergente que permite focalizar o feixe numa determinada região do espaço. Sendo assim, quando a amostra é transladada na região

focal estará sendo excitada por um gradiente de intensidades, fazendo com que o material seja excitado em cada posição z com uma intensidade diferente. Como os efeitos ópticos não lineares dependem da intensidade de excitação, logo se espera que exista alguma alteração no sinal da transmitância em função da posição da amostra. Além do mais, a medida de varredura-Z pode ser realizada de dois modos: o modo em que a íris é parcialmente fechada, denominado de modo de fenda fechada e utilizado para medir o índice de refração não linear, e o modo em que a íris está completamente aberta ou ausente, chamado de fenda aberta, utilizado para medir os coeficientes da absorção multifotônica e das absorções de estados excitados.

Apesar do aparato experimental relativamente simples, alguns critérios básicos são essenciais para uma correta medição das grandezas ópticas não lineares, principalmente quando trata-se do índice de refração não linear. Por exemplo, o laser deverá apresentar um perfil espacial gaussiano (TEM_{00}). Em ambos modos de operação, a espessura da amostra é outro fator importante, no qual a espessura deve ser pequena (amostra fina), afim de eliminar contribuições significativas de outros efeitos ópticos como a difração e a refração não linear. Em geral, considera-se como amostra fina, aquelas que o seu comprimento é menor ou igual a comprimento de Rayleigh (z_0). Essas considerações simplificam substancialmente a análise de propagação da onda eletromagnética no meio material, de modo que usando a aproximação da variação lenta da amplitude a intensidade (I) e a fase (ϕ) do campo elétrico como função do comprimento de propagação no interior da amostra (z') são definidas pelas equações 3.15 e 3.16, no qual n_2 é o índice de refração não linear [113].

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = n_2 I k \quad (3.15)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -(\alpha_0 + \alpha_{A2F} I) I \quad (3.16)$$

A técnica de varredura-Z aplicada ao estudo do índice de refração não linear, explora o efeito da autofocalização e/ou autodesfocalização sofrida por um feixe laser de alta intensidade

quando se propaga numa amostra fina [4]. Em outras palavras, o feixe laser de alta intensidade provoca um efeito de lente induzida no meio material. Este tipo de efeito é denominado por efeito Kerr óptico auto-induzido, devido a analogia ao efeito Kerr eletro-óptico [4]. De modo geral, a técnica de varredura-Z permite analisar a distorção espacial sofrida pelo feixe em função da posição. Na figura 15 temos a ilustração do procedimento experimental utilizado para obter a assinatura característica da refração não linear, considerando uma amostra com um n_2 positivo ($n_2 > 0$). Para compreendermos o funcionamento da técnica da varredura-Z, vamos analisar o procedimento usual de uma medida. No trabalho de Sheik-Bahae [113] foi convencionado que a origem do sistema de coordenadas era no foco, e que a região entre o foco e a lente era $-z$ e que a região entre o foco e a abertura seria $+z$. A medição deve ser iniciada a uma distância afastada do foco ($-z$), de tal forma que a intensidade nesse ponto não seja suficiente para provocar efeitos não lineares. Nesta posição a razão entre as intensidades incidentes e coletadas tem o valor unitário, definindo-se assim o conceito de transmitância unitária ($T_z = 1$). Ao deslocar a amostra na direção do foco, o aumento da intensidade começa a provocar na amostra um efeito de lente induzida. Como estamos considerando um meio com $n_2 > 0$ essa lente induzida será convergente. E como uma lente convergente antes do foco irá deslocar o foco para a região $-z$ (como pode ser observado na figura 15(b)), e conseqüentemente o feixe chegará na abertura com um diâmetro maior, implicando que uma menor quantidade de luz irá passar pela fenda resultando numa diminuição da transmitância. Quando a amostra chega ao foco, a transmitância volta ser unitária, uma vez que uma lente fina no foco resulta numa mudança mínima no diâmetro do feixe observado no campo distante. Ao passar para a região de $+z$ o feixe está ligeiramente divergindo e como a ela colima o feixe, resultando num aumento da transmitância. O resultado de uma curva de varredura-Z para um meio com $n_2 > 0$ terá um mínimo de transmitância pré-focal (vale), seguido de um máximo da transmitância pós-focal (pico). No caso de uma amostra com $n_2 < 0$ a lente induzida será divergente e o comportamento da curva de varredura-Z será o oposto.

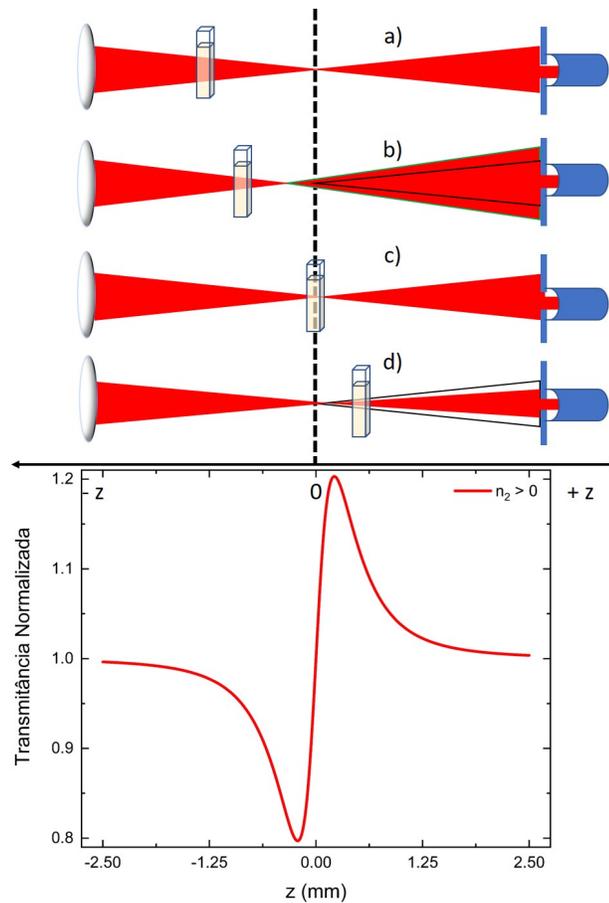


Figura 15 – Curva característica de varredura-Z no modo fenda fechada para um meio com índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$).

A abertura total da fenda faz com que a técnica de varredura-Z se torne insensível à refração não linear, permitindo a detecção da absorção não linear, em que toda a luz que atravessa a amostra é coletada. Lembrando que o comprimento de onda da radiação incidente não é ressonante com o material, logo $\alpha_0 \cong 0$, e desta forma a variação da intensidade será exclusivamente devido a absorção de dois fótons, como pode ser interpretado ao analisar a equação 3.16. Contudo, quando a amostra está numa posição $-z$ afastada do foco, a intensidade do feixe não é suficiente para promover o efeito não linear e a transmitância é unitária ($T_z = 1$). Porém, ao aproximar do foco a intensidade aumenta consideravelmente e pode ser observado uma redução da transmitância normalizada (vale). Na figura 16 temos a curva característica para a absorção de dois fótons.

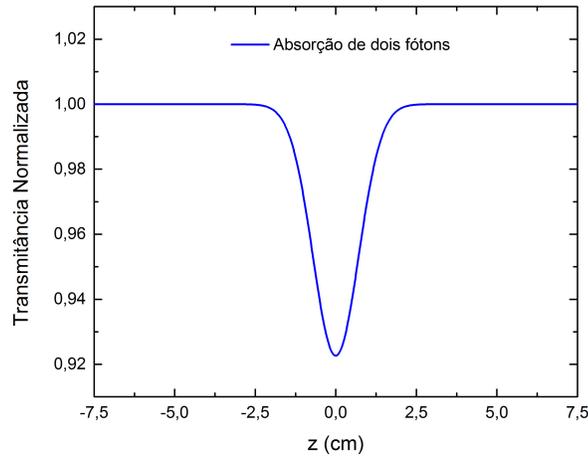


Figura 16 – Curva característica da absorção de dois fótons obtida através do modo fenda aberta da varredura-Z.

A intensidade do feixe laser na saída da amostra é obtida através da integral da equação 3.16.

$$I_s(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha_0 L}}{1 + q_0(z, r, t)} \quad (3.17)$$

no qual $q_0(z, r, t) = \alpha_{A2F} I(z, r, t) L_e$. L_e é denominado de comprimento efetivo da amostra, e é descrito pela equação 3.18. A potência total transmitida através da amostra pode ser obtida pela integral da equação 3.17.

$$L_e = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (3.18)$$

$$P(z, t) = \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha_0 L}}{1 + q_0(z, r, t)} r dr d\phi \quad (3.19)$$

Resolvendo, temos que:

$$P(z, t) = P_i(t) e^{-\alpha_0 L} \frac{\ln[1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)} \quad (3.20)$$

no qual $P_i(t)$ é a potência total do feixe laser que incide na amostra. Para o caso de um pulso temporalmente gaussiano, a transmitância pode ser obtida através da integral da equação 3.20 no

tempo.

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + q_0(z, 0)e^{-t^2} \right] dt \quad (3.21)$$

Na figura 17, temos uma ilustração do aparato experimental da técnica de varredura-Z utilizado neste trabalho. A fonte de excitação corresponde a um laser Ti:safira da marca Clark-MXR, que emite pulsos centrados em 775 nm com largura temporal de 150 femtossegundos. Esses pulsos bombeiam um amplificador paramétrico óptico (do inglês, *optical parametric amplifier*-OPA), modelo TOPAS, que permite a sintonização de comprimentos de onda no intervalo espectral de 460 a 2200 nm. Como o perfil espacial do feixe na saída do OPA não era perfeitamente gaussiano (TEM_{00}), foi necessário o uso de um filtro espacial afim de eliminar os modos espúrios. Depois de passar pelo filtro espacial, uma pequena fração do feixe foi direcionada por um divisor de feixe para um detector servindo de referência para monitorar o ruído e as flutuações de potência do laser. A parte do feixe não desviada, era focalizada por uma lente convergente de 15 cm de distância focal. Dessa forma a amostra era colocada num translador, e então transladada simetricamente em torno da região focal ($z = 0$). Após passar pela amostra o sinal era todo coletado e medido por um segundo detector. Todo o processo de medida, desde o deslocamento da amostra até a aquisição do sinal, foi controlado por um software desenvolvido em LabView.

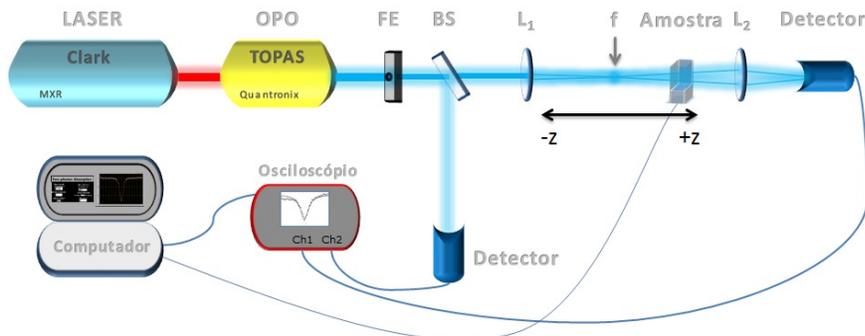


Figura 17 – Ilustração do aparato experimental da técnica de varredura-Z utilizada para medir a absorção de dois fótons dos derivados de dibenzalacetona. Figura adaptada da referência [61].

Parte IV

Resultados e discussão

4 Resultados e discussão

4.1 Dibenzalacetona

Neste capítulo iremos apresentar os resultados da caracterização óptica linear e não linear para os compostos derivados da dibenzalacetona obtidos em solução, cujo meio solvente utilizado foi o diclorometano. As amostras foram acondicionadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm para a realização das medidas do espectro de absorção linear e da primeira hiperpolarizabilidade molecular, enquanto que para as medidas da seção de choque da absorção de dois fótons foram utilizadas cubetas com caminho óptico de 2 mm. Além do mais, foram realizadas medidas de fluorescência em temperatura ambiente utilizando um espectrofluorímetro Hitachi F4500, porém foi constatado que as amostras não apresentaram sinal de emissão, indicando que o processo de relaxação dos estados excitados para o estado fundamental nesses compostos ocorre de forma não radiativa. Os resultados experimentais obtidos serão apresentados na seguinte ordem: absorção linear, primeira hiperpolarizabilidade molecular e seção de choque da absorção de dois fótons.

4.1.1 Absorção linear

Nesta seção iremos apresentar os espectros da absorção de um fóton (A1F) dos compostos orgânicos derivados da dibenzalacetona, obtidos utilizando um espectrômetro Shimadzu UV-1800. A obtenção desses espectros é de grande importância para identificar a região espectral na qual o material é ressonante, visto que essa informação é muito relevante para a análise dos resultados das propriedades ópticas não lineares. De modo geral, os espectros de todos os compostos apresentaram uma banda larga de absorção, a qual pode ser decomposta em duas bandas correspondentes a duas transições eletrônicas, usando o método da decomposição gaussiana [118].

A figura 18 apresenta os três espectros referentes as estruturas moleculares cujo radicais são halogênios, isto é, os compostos que apresentam os seguintes substituintes: Bromo, Flúor e Cloro.

Como pode se verificar as bandas experimentais não decompostas estão centradas entre 325 nm a 332 nm. O resultado da decomposição gaussiana revela transições centradas em: 338 nm e 301 nm para o composto 4-DBDBA, 329 nm e 300 nm para o composto 4-DCDBA, 338 nm e 302 nm para o composto 4-DFDBA. Observando os resultados obtidos a partir da decomposição, pode-se constatar que a variação dos radicais não gera alterações significativas na posição espectral e nem na absorvidade molar. Além do mais, verifica-se que a banda decomposta de menor energia nas três situações é sempre a de maior intensidade, indicando que a transição de menor energia é a mais provável nesses compostos.

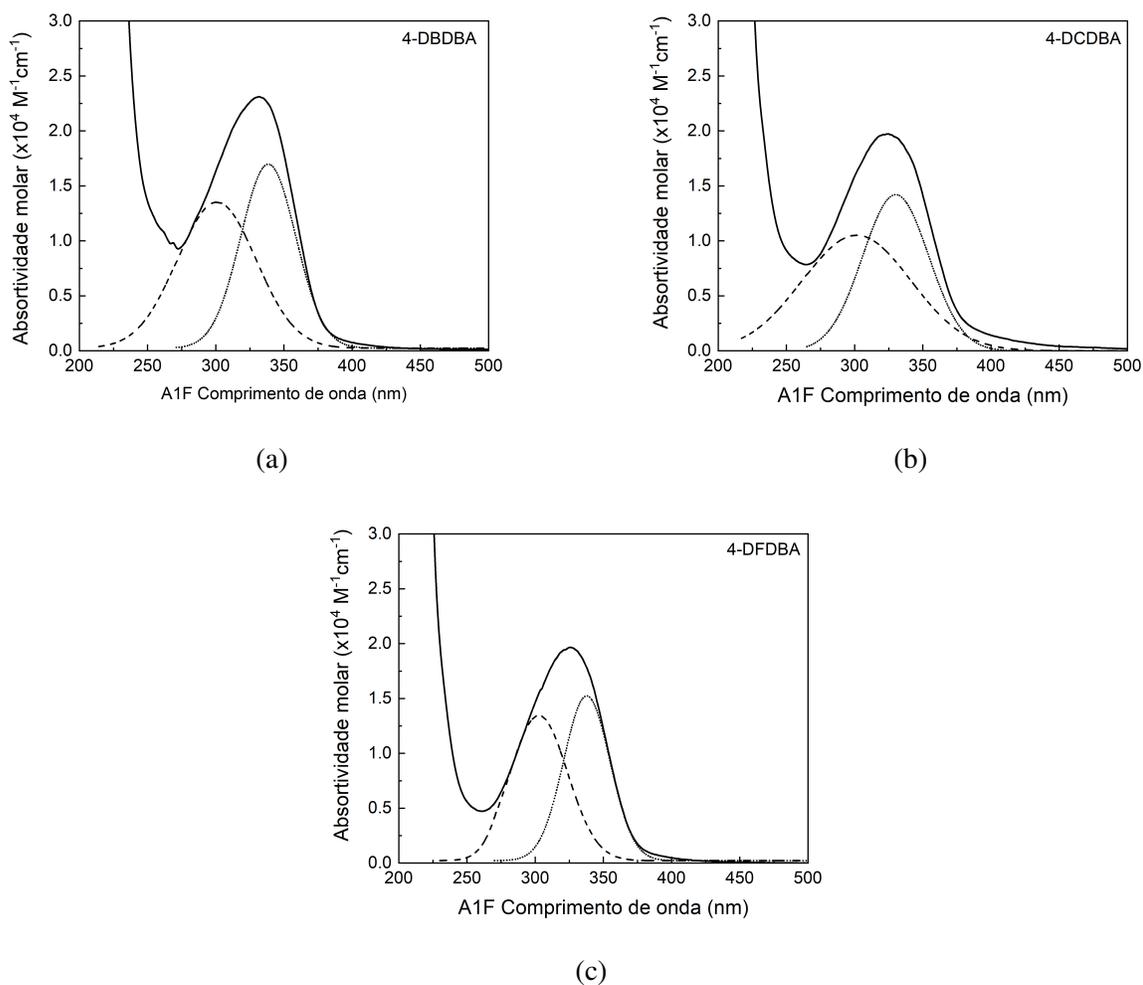


Figura 18 – Espectros de A1F (linhas sólidas) dos compostos derivados da dibenzilacetona em diclorometano. As linhas tracejadas e pontilhadas correspondem as bandas obtidas pelo processo da decomposição gaussiana.

A figura 19 apresenta os espectros referentes às estruturas moleculares do 2-DMDBA, cujo radical é a metóxila na posição *orto*, e do 4-DMDBA que tem o mesmo substituinte, só que na posição *para*. Nesses compostos as bandas experimentais não decompostas estão centradas em 347 nm e 361 nm. A decomposição gaussiana revela que as transições desses compostos moleculares estão centradas em: 354 nm e 301 nm para o composto 2-DMDBA e 369 nm e 330 nm para o composto 4-DMDBA. Os resultados mostram que o grupo metóxi na posição *para* provoca um deslocamento batocrômico de 29 nm relação a banda de maior energia, tanto em relação ao composto 2-DMDBA quanto aos compostos cujo substituintes são os halogênios. A provável razão desse deslocamento batocrômico é a força do grupo metóxi, que é considerado como um doador mais forte que os halogênios, e que na posição *para* do anel aromático provoca uma redução na diferença de energia entre o orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital desocupado de menor energia (LUMO, do inglês *Lowest Occupied Molecular Orbital*), possibilitando a transição com uma energia menor.

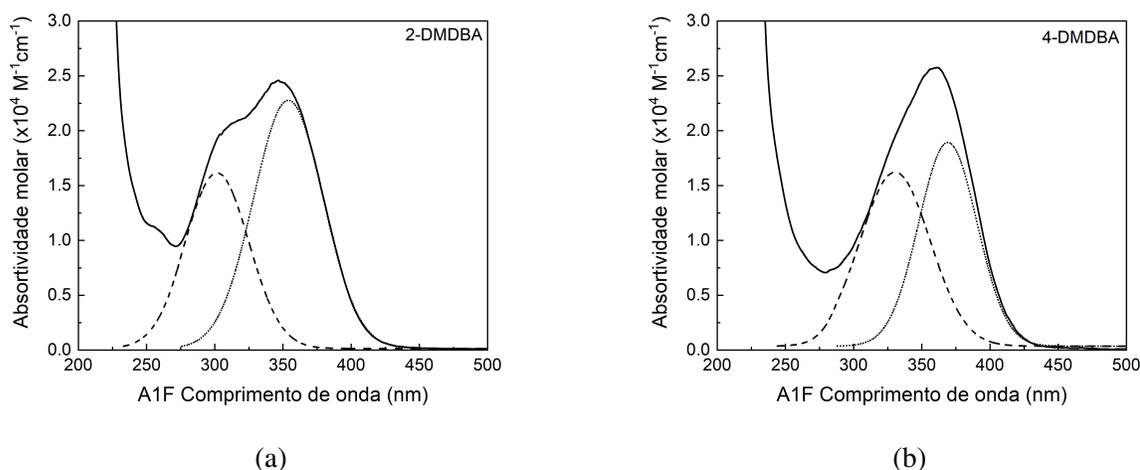


Figura 19 – Espectros de A1F (linhas sólidas) dos compostos 2-DMDBA e 4-DMDBA. As linhas tracejadas e pontilhadas correspondem as bandas obtidas pelo processo da decomposição gaussiana.

De modo geral, as bandas de absorção de compostos orgânicos formados cetonas α, β -insaturadas apresentam transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ [119]. Por se tratar de uma transição menos provável, a transição $n \rightarrow \pi^*$ resulta em valores baixos para a absorptividade

molar, geralmente da ordem de $10^1 \sim 10^2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Por outro lado, as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ são mais prováveis e a absorvidade molar decorrente deste tipo de transição é da ordem $10^4 \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [85]. Desta forma, pode-se afirmar que tanto a banda de maior energia quanto a de menor energia obtidas através da decomposição gaussiana correspondem a transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [120].

4.1.2 Primeira hiperpolarizabilidade molecular

Como pode ser observado nos espectros de A1F apresentados na seção anterior, todos os compostos moleculares são transparentes para comprimentos de onda maiores que 450 nm, tornando esses materiais muito favoráveis a medidas de HRS utilizando um feixe laser pulsado de alta intensidade e sintonizado em 1064 nm. Todos os compostos foram dissolvidos em diclorometano, em concentrações iniciais da ordem de 10^{19} moléculas/cm³ e posteriormente foram realizadas quatro diluições para cada composto. Tais concentrações subsequentes, foram determinadas a partir dos espectros de A1F obtidos para todas as concentrações. Para garantir a homogeneidade da solução e evitar o espalhamento proveniente de impurezas, todas as amostras foram filtradas utilizando filtros Millipore com orifícios de $0,25 \mu\text{m}$. Como mencionado na seção 3.2, utilizamos o método da referência externa no qual o composto de referência escolhido foi a PNA, que em diclorometano possui um valor de β igual a $17 \times 10^{-30} \text{cm}^4 \text{statvolt}^{-1}$ [107]. Vale ressaltar que o PNA seguiu a metodologia aplicada aos derivados de dibenzalacetona.

A figura 20a mostra o sinal de HRS obtido para uma determinada concentração do PNA e 4-DCDBA, evidenciando o comportamento quadrático da intensidade da luz espalhada na frequência do segundo harmônico em relação à intensidade incidente na amostra. Já na figura 20b, temos o comportamento linear dos coeficientes quadráticos em função da densidade de moléculas. É importante destacar que todas as concentrações de todos os compostos, apresentaram o comportamento quadrático em relação às intensidades e o comportamento linear em relação aos coeficientes quadráticos. Seguindo o procedimento do MRE apresentado na seção 3.2, o valor de β_{HRS} de cada

composto foi calculado. Além disso, como os compostos moleculares não absorvem na região do segundo harmônico (532 nm), logo não foi necessário fazer nenhum tipo de correção no valor de β_{HRS} .

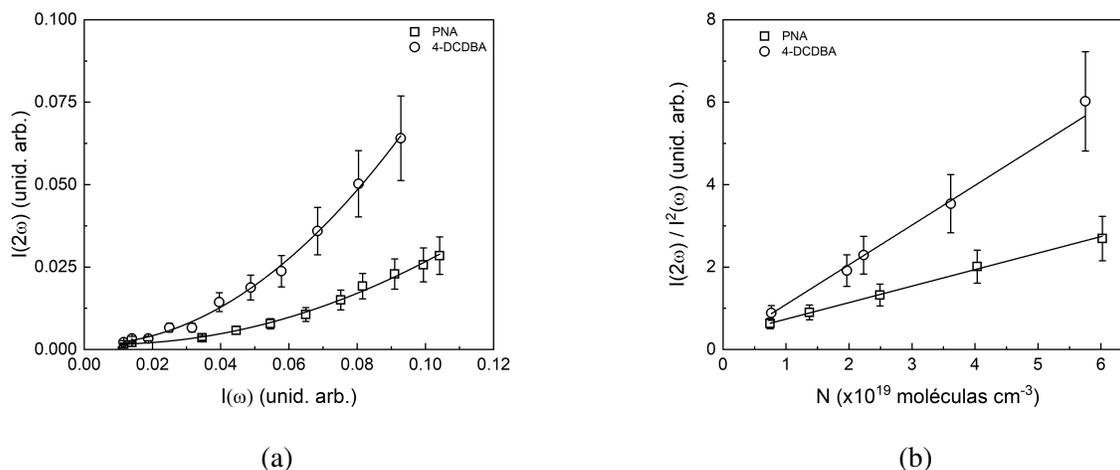


Figura 20 – Sinais experimentais do HRS referente ao PNA (quadrados) e para o composto 4-DCDBA (círculos). As linhas sólidas representam o ajuste quadrático dos pontos experimentais para ambos compostos. Dependência linear dos coeficientes quadráticos em função da densidade de moléculas.

Estudos anteriores que relacionam a resposta óptica não linear com a estrutura molecular, revelam que compostos moleculares que apresentam valores de β mais elevado geralmente possuem uma cadeia conjugada extensa, além de grupos doadores e/ou aceptadores de carga nas suas extremidades [47, 121–123]. Além do mais, de acordo com a teoria da óptica não linear, efeitos de segunda ordem não são observados em estruturas centrossimétricas [53]. Como as estruturas molecular dos compostos investigados neste trabalho possuem uma cadeia conjugada relativamente curta, além de uma distribuição de carga quase-centrossimétrica, faz com que não seja esperado um valor elevado de β_{HRS} . Contudo, as amostras apresentaram valores de β_{HRS} superiores ao do composto de referência, como pode ser observado na figura 21.

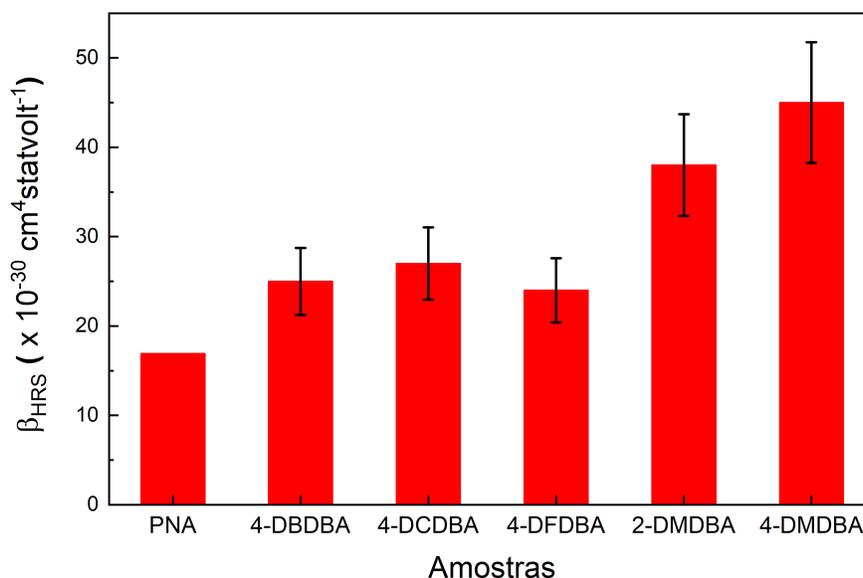


Figura 21 – Valores experimentais da primeira hiperpolarizabilidade molecular dos compostos derivados da dibenzalacetona e do PNA.

Considerando a margem de erro associada aos resultados experimentais da primeira hiperpolarizabilidade molecular constatou-se que os compostos cujo substituintes são os halogênios, no limite inferior da margem de erro apresentam apenas um acréscimo de aproximadamente 5% e no limite superior um acréscimo de 10%. Pode-se afirmar que existe, dentro da margem de erro, invariância na utilização do Bromo, Cloro ou Flúor como grupo lateral nos derivados da dibenzalacetona. Ao contrário da utilização do grupo metóxi, em que acréscimos duplicaram mesmo para o limite inferior da margem de erro associada. Essa duplicação de valores deve-se em grande parte à maior capacidade do grupo metóxi em relação aos halogênios em doar elétrons para a cadeia conjugada, mas também devido ao ligeiro aumento dessa cadeia. Estes resultados mostram uma evidente vantagem para a primeira hiperpolarizabilidade molecular em solução de diclorometano na utilização do grupo metóxi, tanto na posição para ou orto, em relação ao grupo halogênico testado neste trabalho.

4.1.3 Seção de choque da absorção de dois fótons

O estudo experimental da absorção de dois fótons nos compostos derivados da dibenzilacetona foi realizado por meio da técnica de varredura-Z no modo fenda aberta apresentada na seção 3.3. As amostras foram dissolvidas em diclorometano em concentrações da ordem de 10^{19} moléculas/cm³ e foram excitadas com pulsos de femtossegundos no intervalo espectral de 470 a 790 nm, com um passo de 10 nm. A figura 22 mostra o sinal obtido para o composto 4-DBDBA quando o feixe laser incidente estava sintonizado em 620 nm. Através do ajuste da curva de varredura-Z utilizando a equação 3.21, obtêm-se o coeficiente da absorção de dois fótons, e aplicando a relação 2.23 é possível calcular a seção de choque da absorção de dois fótons. Desta forma, os espectros experimentais da seção de choque da absorção de dois fótons para todos os compostos foram obtidos através da repetição deste procedimento para cada comprimento de onda incidente.

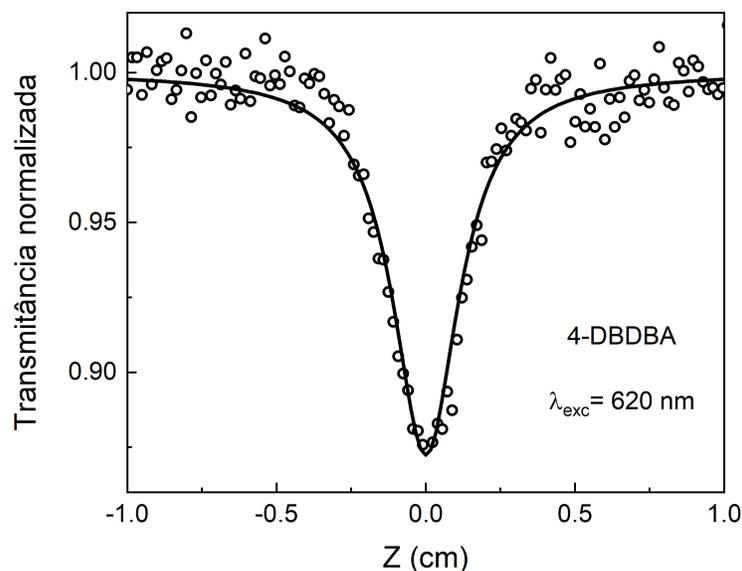


Figura 22 – Curva de varredura-Z para o composto C-4. A linha contínua representa o ajuste da transmittância normalizada dos pontos experimentais (círculos), para o máximo da banda de A2F de menor energia.

Como visto na seção 2.4.3, a magnitude e a forma de linha do espectro da seção de cho-

que da absorção de dois fótons (σ_{A2F}) estão relacionados com alguns parâmetros espectroscópicos do meio material. Por exemplo, a amplitude depende da magnitude dos momentos de dipolo de transição e das constantes de amortecimento, enquanto que a posição da banda é controlada pela frequência de transição [124]. Neste trabalho, aplicamos o formalismo da soma sobre estados apresentado na seção 2.4.3 para ajustar os espectros da σ_{A2F} dos compostos derivados da dibenzalacetona. A forma de linha dos espectros desses compostos, indica que eles podem ser ajustados por meio da equação 4.1, que considera um sistema físico no qual o processo da absorção de dois fótons pode ser representado por um estado intermediário de energia (k) e dois estados finais (f, f').

$$\sigma_{A2F} = \frac{128}{5} \frac{\pi^5 L^4}{(nch)^2} \left[\frac{\omega^2}{(\omega_{0k} - \omega)^2 + \Gamma_{0k}^2} \left(\frac{|\mu_{0k}|^2 |\mu_{kf}|^2 \Gamma_{0f}}{(\omega_{0f} - 2\omega)^2 + \Gamma_{0f}^2} + \frac{|\mu_{0k}|^2 |\mu_{kf'}|^2 \Gamma_{0f'}}{(\omega_{0f'} - 2\omega)^2 + \Gamma_{0f'}^2} \right) \right] \quad (4.1)$$

No caso específico do composto 2-DMDBA, cujo espectro da σ_{A2F} apresenta um desdobramento de banda, a expressão do ajuste irá considerar um sistema com um estado intermediário (k) e três estados finais (f, f', f''), como pode ser visto na equação 4.2.

$$\sigma_{A2F} = \frac{128}{5} \frac{\pi^5 L^4}{(nch)^2} \left[\frac{\omega^2}{(\omega_{0k} - \omega)^2 + \Gamma_{0k}^2} \left(\frac{|\mu_{0k}|^2 |\mu_{kf}|^2 \Gamma_{0f}}{(\omega_{0f} - 2\omega)^2 + \Gamma_{0f}^2} + \frac{|\mu_{0k}|^2 |\mu_{kf'}|^2 \Gamma_{0f'}}{(\omega_{0f'} - 2\omega)^2 + \Gamma_{0f'}^2} + \frac{|\mu_{0k}|^2 |\mu_{kf''}|^2 \Gamma_{0f''}}{(\omega_{0f''} - 2\omega)^2 + \Gamma_{0f''}^2} \right) \right] \quad (4.2)$$

Alguns dos parâmetros espectroscópicos presentes nas equações 4.1 e 4.2, tais como: frequências de transição e as constantes de amortecimento dos estados de menor energia, podem ser extraídos diretamente do espectro de absorção linear do meio material. Já o momento de dipolo de transição (μ_{0k}) entre o estado fundamental e o estado excitado $|k\rangle$, pode ser obtido através do espectro de absorção por meio da equação 4.3, em que h é a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo, N a densidade molecular, n o índice de refração, L é o fator de Onsager, ω_{0k} é a frequência correspondente a transição eletrônica e α_0 é coeficiente da A1F [121]. O fato da grande

maioria dos parâmetros serem obtidos diretamente do espectro da A1F, reduz significativamente o número de parâmetros de ajuste, garantindo a confiabilidade dos resultados obtidos.

$$\mu_{0k} = \sqrt{\frac{3}{8\pi^3} \frac{hc}{N} \frac{n}{L^2} \frac{1}{\omega_{0k}} \int \alpha_0(\omega) d\omega} \quad (4.3)$$

Os espectros da σ_{A2F} juntamente com o espectro da A1F dos compostos 4-DBDBA, 4-DCDBA e 4-DFDBA são apresentados na figura 23. Nota-se que o espectro da σ_{A2F} de ambos os compostos apresentam uma banda cujo valor máximo corresponde a 24 GM em 620 nm para o composto 4-DBDBA, 17 GM em 600 nm para o composto 4-DCDBA, enquanto que para o composto 4-DFDBA foi de 20 GM em 600 nm. Como pode ser observado na figura 23, essa banda está centrada aproximadamente na posição equivalente à banda de maior energia obtida através da decomposição gaussiana para estes compostos. Uma análise minuciosa aos compostos 4-DBDBA e 4-DCDBA na região espectral de 670 nm aos 700 nm, mostra que os pontos experimentais da σ_{A2F} dentro deste intervalo, apresentam o mesmo valor dentro da margem de erro definida. Sugerindo a existência de uma transição via dois fótons com baixa intensidade correspondente à sua análoga via um fóton. Nestes dois casos a intensidade da transição é tão baixa de modo que o ajuste teórico via SOS não conseguiu reproduzir fielmente a forma de linha experimental. Em relação ao composto 4-DFDBA não foi possível sequer visualizar no mesmo intervalo espectral alguma transição eletrônica, sugerindo que caso exista a transição via dois fótons a intensidade dela é tão baixa que o aparato experimental não permite identificá-la. Com relação aos grupos laterais, não foi observado alterações significativas na magnitude da σ_{A2F} e na sua forma de linha para ambos os compostos, de modo semelhante ao constatado na seção 4.1.1, referente às transições via um fóton.

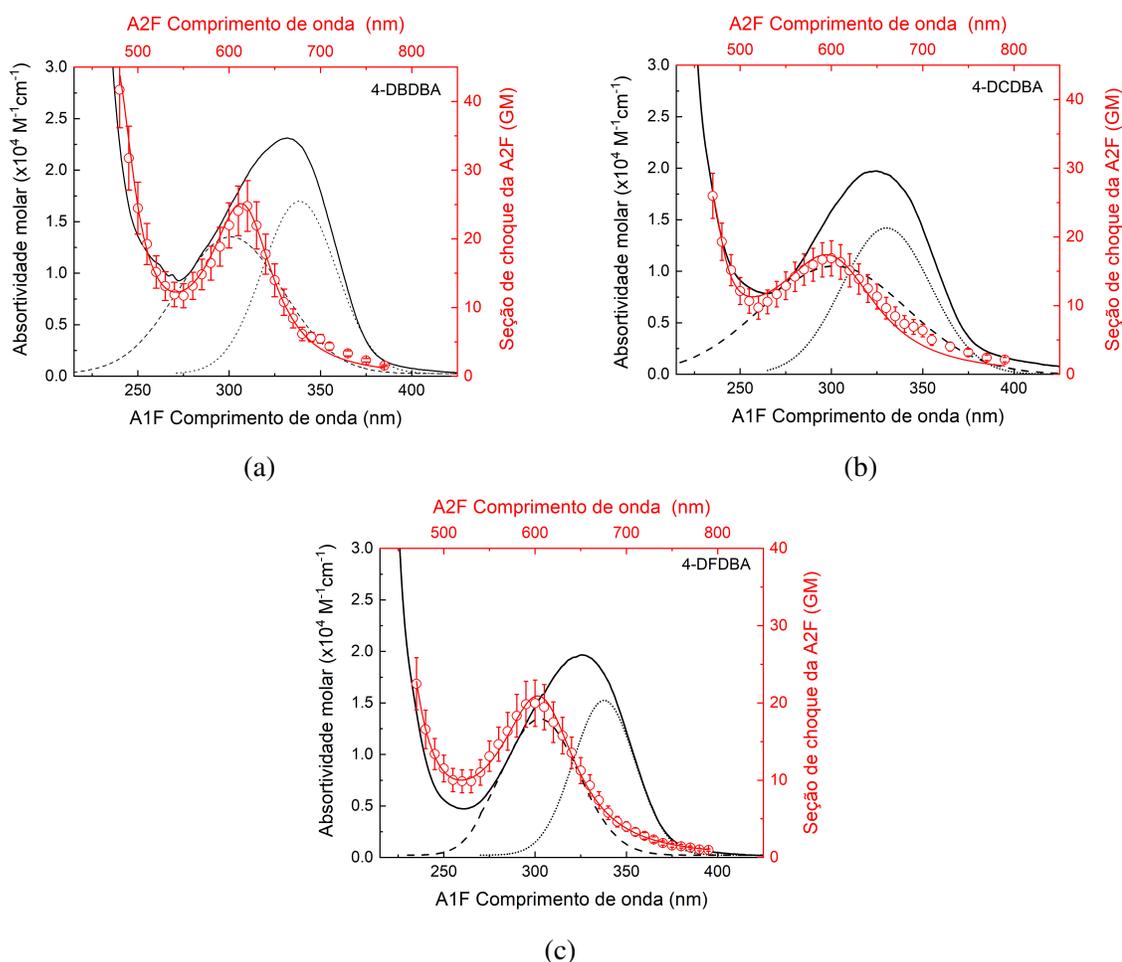


Figura 23 – Espectro da seção de choque da absorção de dois fótons (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida vermelha) e espectro do absorptividade molar (linha sólida) do composto 4-DBDBA.

Analisando de forma semelhante os compostos 2-DMDBA e 4-DMDBA, cujos os espectros de σ_{A2F} e da A1F são apresentados na figura 24, podemos constatar o seguinte: o composto molecular 2-DMDBA apresentou um desdobramento no espectro de σ_{A2F} , sendo que os valores máximos correspondem a 32 GM em 580 nm e 20 GM em 700 nm; em relação ao espectro do 4-DMDBA verifica-se a existência de uma única banda centrada em 660 nm com o valor de 39 GM. É devido a maior separação espectral entre as transições do 2-DMDBA, logo a sobreposição entre elas é menor, gerando uma definição melhor da forma de linha experimental e teórica, contrariamente a todos os outros compostos.

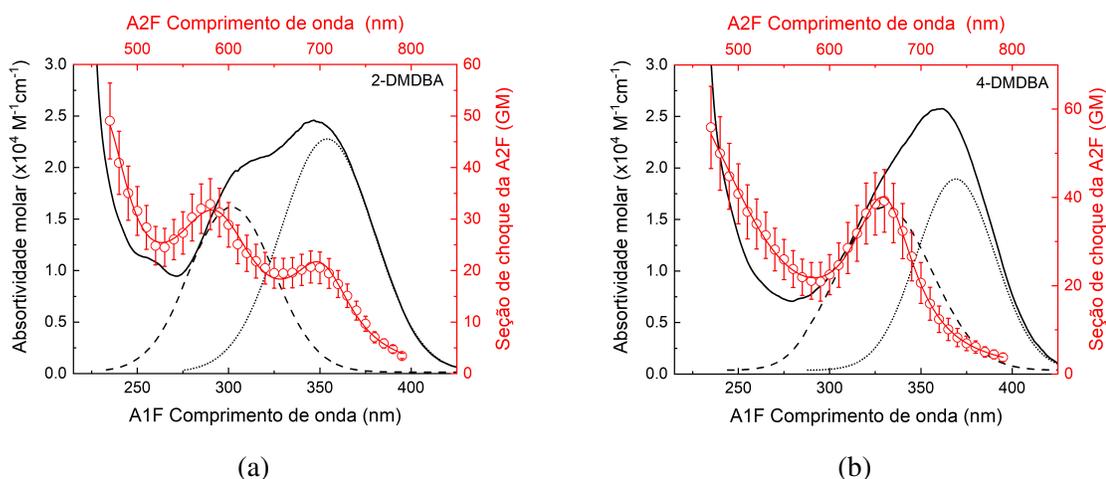


Figura 24 – Espectro da seção de choque da absorção de dois fótons (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida vermelha) e espectro do absorvidade molar (linha sólida) do composto 4-DBDBA.

Trabalhos anteriores dedicados ao estudo do coeficiente de absorção de dois fótons [11], utilizando pulsos de nanosegundos e sintonizado em 532 nm, em compostos da família da dibenzilacetona e com cadeia conjugada semelhante às estudadas neste trabalho, revelam valores superiores em duas ordens de grandezas aos obtidos neste estudo. Essa sobrestimação dos valores obtidos com pulsos de nanosegundos está provavelmente relacionada com a duração do pulso, que poderá ocasionar um processo de absorção de estados excitados, mascarando a resposta da distorção da nuvem eletrônica. A magnitude da σ_{A2F} obtida nos compostos moleculares neste estudo estão de acordo com os resultados obtidos em compostos orgânicos com cadeias conjugadas curtas semelhantes as utilizadas neste trabalho, tais como derivados de chalconas [61], dibenzoilmetano [94] e corantes do tipo oxazoles [54].

Todos os espectros da σ_{A2F} foram ajustados através do método do SOS e os parâmetros utilizados e/ou obtidos, através do mesmo estão apresentados na tabela 3. As duas principais contribuições para a amplitude da seção de choque são o produto do quadrado dos momentos de dipolo de transição e a largura de linha. Visto que, a largura de linha encontra-se tanto no numerador como no denominador, mas neste último encontra-se ao quadrado implicando em uma menor contribuição para σ_{A2F} , quando seus valores aumentam. O contrário sucede para o produto do quadrado

do momento de dipolo, uma vez que este se encontra no numerador. Por exemplo, o composto 4-DMDBA possui tanto as maiores magnitudes dos momentos de dipolo quanto uma forma de linha estreita, apresentando os maiores valores para a σ_{A2F} . Por outro lado, o composto 4-DCDBA apesar de apresentar o segundo maior valor entre os momentos de dipolo, possui a maior largura de linha para a transição de menor energia, resultando em uma menor amplitude de banda entre todos os compostos.

Tabela 3 – Parâmetros espectroscópicos usados e/ou obtidos através do ajuste SOS para os compostos derivados da dibenzalacetona.

Amostra	4-DBDBA	4-DCDBA	4-DFDBA	2-DMDBA	4-DMDBA
$\mu_{0k}(D)$	6,80	7,19	6,85	6,88	7,30
$\mu_{kf}(D)$	6,47	6,90	6,10	6,73	8,58
$\mu_{kf'}(D)$	4,29	2,38	2,03	7,80	9,41
$\mu_{kf''}(D)$	—	—	—	4,51	—
$\omega_{0k} (\times 10^{15} radHz)$	5,42	5,64	5,29	5,32	5,40
$\omega_{kf} (\times 10^{15} radHz)$	6,14	6,15	6,12	5,34	5,67
$\omega_{kf'} (\times 10^{15} radHz)$	7,88	8,03	8,04	6,28	7,54
$\omega_{kf''} (\times 10^{15} radHz)$	—	—	—	6,86	—
$\Gamma_{0k} (\times 10^{14} radHz)$	3,84	4,68	4,10	3,92	3,87
$\Gamma_{0f} (\times 10^{14} radHz)$	4,18	5,90	5,40	3,24	3,59
$\Gamma_{0f'} (\times 10^{14} radHz)$	4,58	2,55	3,64	4,11	4,73
$\Gamma_{0f''} (\times 10^{14} radHz)$	—	—	—	4,41	—

4.1.4 Resultados teóricos

As transições eletrônicas via um e dois fótons, os espectros simulados da A1F e A2F, e as componentes do tensor da primeira hiperpolarizabilidade molecular foram obtidos através de cálculos químico-quânticos com base na teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT, da sigla em inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*) [125] [126], usando o programa Gaussian 09 [127].

As geometrias de equilíbrio das moléculas foram otimizadas empregando o funcional híbrido B3LYP (Becke, *three-parameter*, Lee-Yang-Parr) [128] corrigido pelo método da aproxima-

ção coulombiana (CAM) [129], com a função de base convencional 6-311+G(d,p), para todos os compostos em meio vácuo e solvente (diclorometano).

O mesmo conjunto funcional e de base (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)), agora no nível de teoria do TD-DFT foi utilizado para calcular os momentos de dipolo de transição do estado fundamental para o j -ésimo estado excitado ($\mu_{0j}, j > 0$), momentos de dipolo de transição entre estados excitados ($\mu_{ij}, i, j > 0$ e $j \neq i$), momentos de dipolo permanentes no estado fundamental (μ_{00}) e excitados estados ($\mu_{jj}, j > 0$) para obter a diferença dos momentos de dipolo ($\Delta\mu_{0j} = \mu_{jj} - \mu_{00}, j > 0$). Foi utilizado um programa de pós-processamento desenvolvido pelo Prof. Dr. Kenji Kamada, em que os primeiros quinze estados excitados, obtidos através das energias de excitação calculadas usando a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA) [130], para simular os espectros de A1F e A2F.

Para calcular as componentes do tensor da primeira hiperpolarizabilidade, o mesmo nível de teoria (TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)) foi usado para calcular as componentes estáticas ($\omega' = 0$) e dinâmicas ($\omega' = 2\omega$) do respectivo tensor usando o Gaussian 09. As estruturas moleculares foram simuladas na sua geometria otimizada, considerando uma frequência incidente ($\omega' = 0.04282$ a. u.). Os valores finais das componentes estáticas e dinâmicas da primeira hiperpolarizabilidade molecular foram obtidos utilizando um programa de pós-processamento desenvolvido em conjunto com o Dr. Luis Abegão, no qual as componentes cartesianas do tensor foram calculadas com base no referencial molecular, como enunciado pela equação 3.12 na seção 3.2.

Os resultados dos cálculos químico-quânticos para a primeira hiperpolarizabilidade molecular estática e dinâmica em diclorometano estão representados na figura 25. Os valores experimentais e teóricos estão em bom acordo considerando a margem de erro associada aos resultados experimentais.

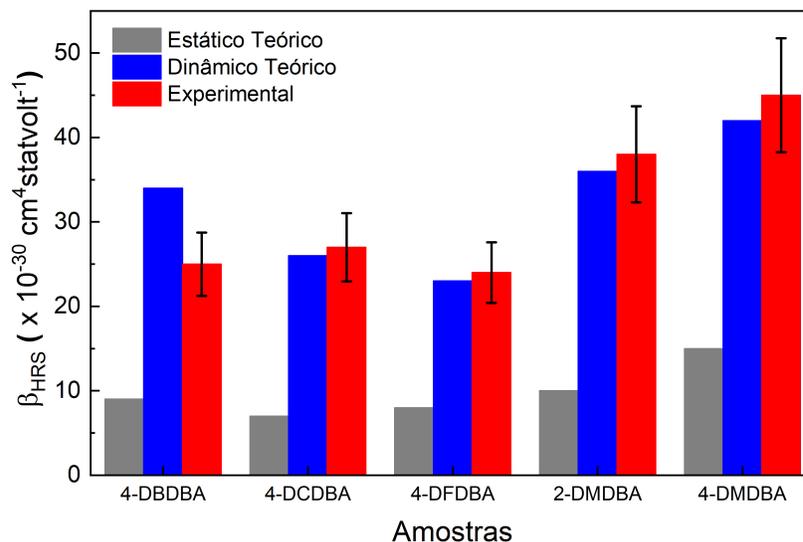


Figura 25 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da primeira hiperpolarizabilidade molecular dos derivados de dibenzalacetona.

Os espectros de A1F e da A2F simulados de todos os compostos apresentados nas figuras 26 e 27, mostram um comportamento espectral similar aos obtidos experimentalmente. Constata-se nos espectros simulados a inversão de intensidades das transições via um fóton das de dois fótons, semelhante ao que foi observado nos espectros experimentais. Essa inversão será explicada mais adiante, com o auxílio dos orbitais moleculares e das regras de seleção para a absorção de um e dois fótons.

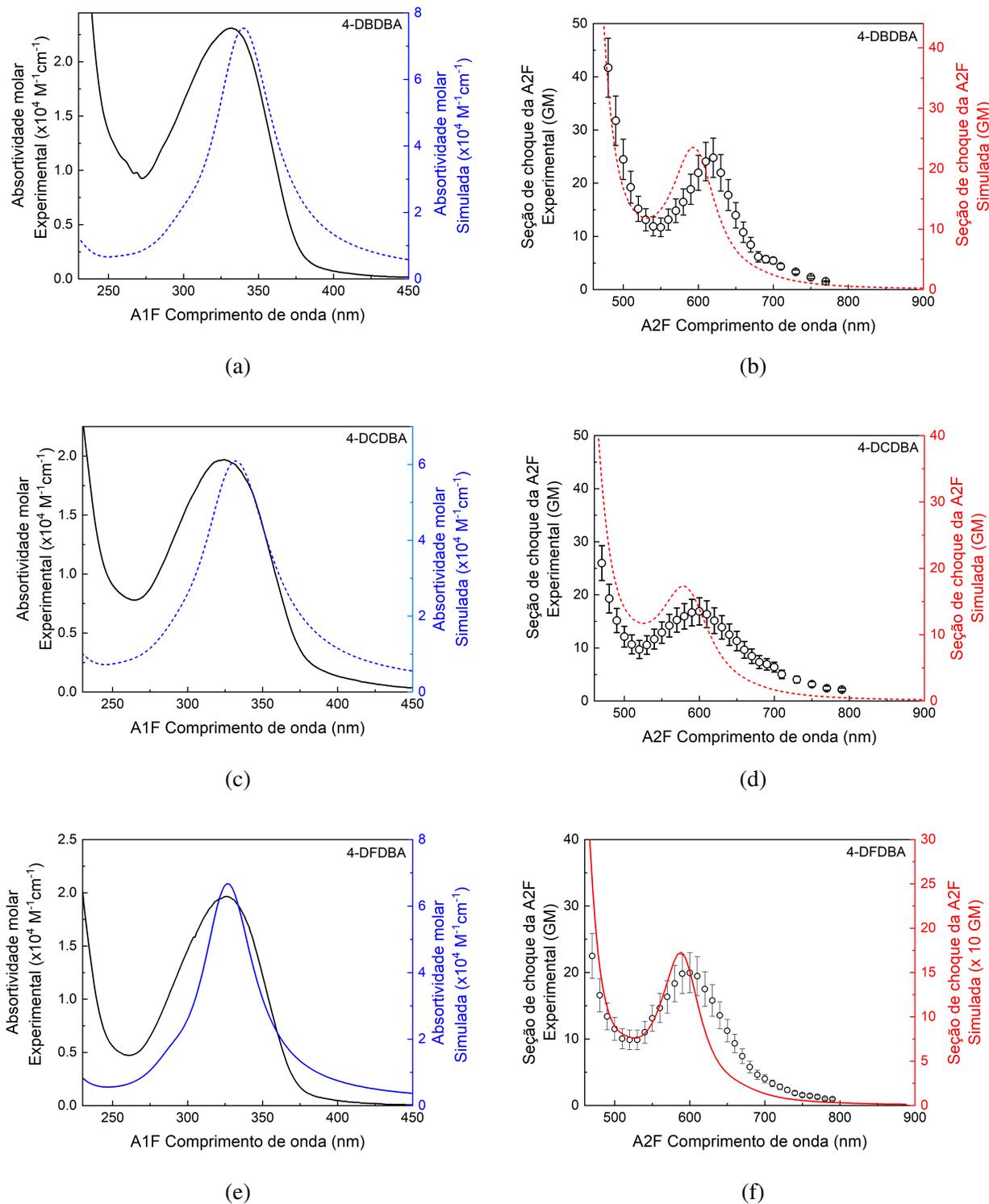


Figura 26 – Espectro da absorção de um fóton experimental (linha preta) e simulado (linha azul tracejada) para os compostos a) 4-DBDBA, c) 4-DCDBA e e) 4-DFDBA. Espectro seção de choque da absorção de dois fótons experimentais (círculos) e simulados (linha vermelha tracejada) para os compostos b) 4-DBDBA, d) 4-DCDBA e f) 4-DFDBA.

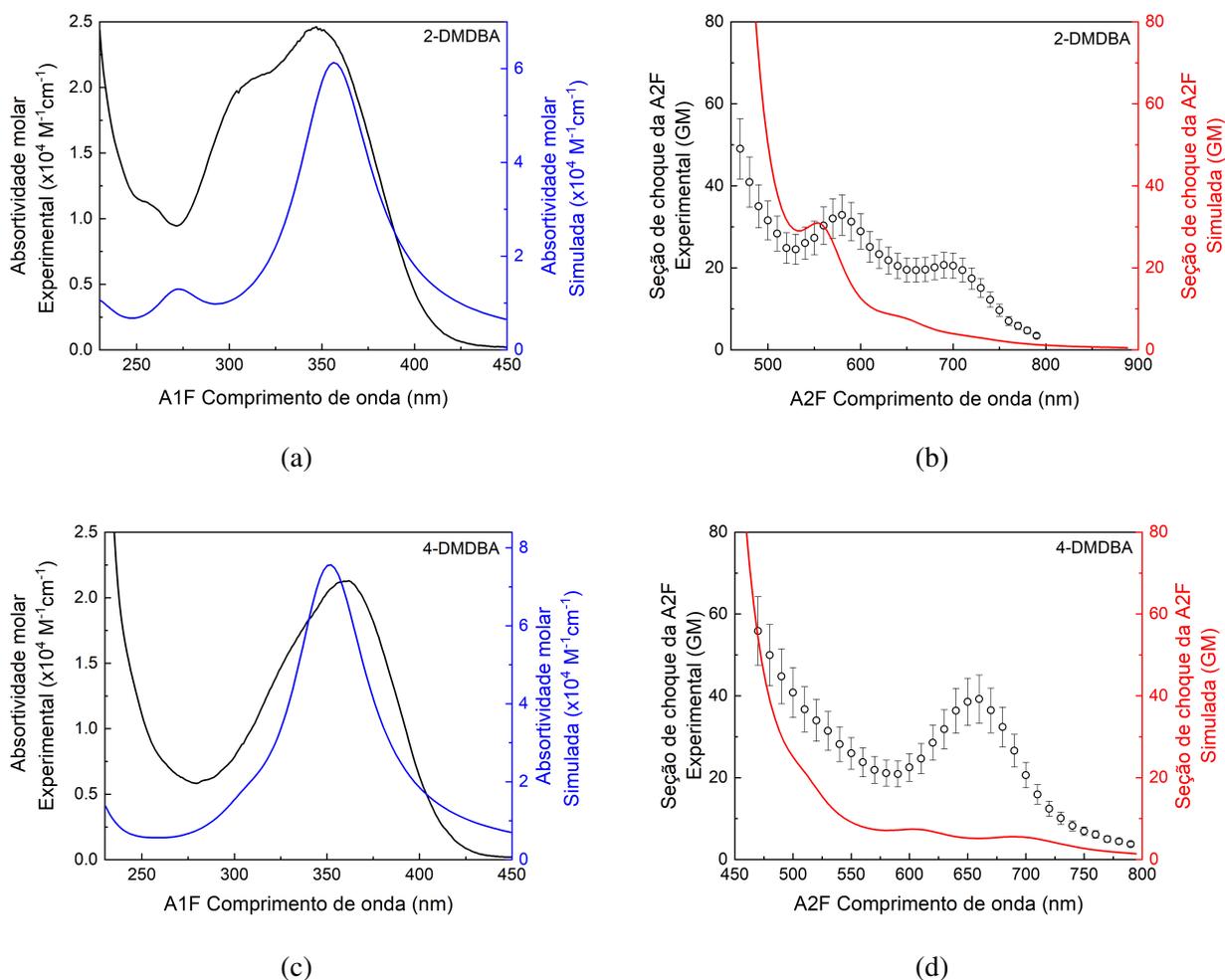


Figura 27 – Espectro da absorção de um fóton experimental (linha preta) e simulado (linha azul tracejada) para os compostos a) 2-DMDBA e c) 4-DMDBA. Espectro seção de choque da absorção de dois fótons experimentais (círculos) e simulados (linha vermelha tracejada) para os compostos b) 2-DMDBA, d) 4-DMDBA.

Os orbitais moleculares (OM) obtidos para todos os compostos através dos cálculos químico-quânticos para os três primeiros estados excitados são apresentados nas figuras 28 a 32. Como pode ser observado nos orbitais, a transição S_1 dos compostos 4-DBDBA, 4-DCDBA e 4-DFDBA apresenta um carácter $n \rightarrow \pi^*$, enquanto que S_2 e S_3 são transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Por outro lado, nos compostos 2-DMDBA e 4-DMDBA, foi constatado que a transição S_2 é do tipo $n \rightarrow \pi^*$, enquanto que as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ são S_1 e S_3 . Como mencionado anteriormente na seção 4.1.1, transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ são menos prováveis que as do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, e com base na amplitude

do coeficiente de absorvidade molar das bandas decompostas do espectro de A1F experimental, é consistente afirmar que as transições S_2 e S_3 correspondem as bandas de menor e maior energia compostos 4-DBDBA, 4-DCDBA e 4-DFDBA. Já para os compostos 2-DMDBA e 4-DMBDA a transição S_1 equivale a banda de menor energia, enquanto que a transição S_3 corresponde a banda de maior energia.

Do ponto de vista da teoria de grupos, as estruturas moleculares estudadas neste trabalho não são centrossimétricas, contudo seus orbitais π tem um carácter centrossimétrico em relação ao plano molecular, permitindo que as estruturas possam ser tratadas como quasi-centrossimétricas. Neste contexto, a transição S_2 nos compostos 4-DBDBA, 4-DCDBA e 4-DFDBA é do tipo HOMO \rightarrow LUMO, no qual os OMs HOMO e LUMO são *gerade(-like)* e *ungerade(-like)*, respectivamente. Conforme discutido na seção 2.4.4, as transições *ungerade* \rightarrow *ungerade* são mais prováveis via dois fótons, enquanto que as transições *gerade* \rightarrow *ungerade* são mais prováveis via um fóton. Desta forma, S_2 é uma transição mais provável de ocorrer por um processo via um fóton do que por dois fótons. Seguindo o mesmo raciocínio S_3 é uma transição HOMO-1 \rightarrow LUMO, no qual HOMO-1 é *ungerade(-like)*, sendo uma transição mais provável via dois fótons.

Realizando a comparação entre as transições descritas no paragrafo anterior (S_1 , S_2 e S_3) e os espectros de um e dois fótons experimentais verifica-se a concordância entre a simulação teórica e o experimento. Por exemplo, podemos observar que a intensidade das bandas de um fóton do composto 4-DCDBA sugere a existência de um ombro aproximadamente em 380 nm, que agora pode ser explicado pela transição calculada S_1 cuja natureza é do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Em relação às bandas experimentais decompostas centradas em 329 nm e 300 nm, também existe concordância com os valores teóricos, ou seja, a transição (S_2) foi mais intensa que a transição (S_3), tal como verificado experimentalmente. Em relação às bandas de dois fótons, ainda para o mesmo composto, as regras de seleção sugeridas pela teoria foram constatadas na prática, uma vez que a transição mais permitida por um fóton revelou-se menos permitida por dois fótons e vice-versa. Vale destacar que os demais compostos apresentaram um comportamento análogo ao descrito neste parágrafo.

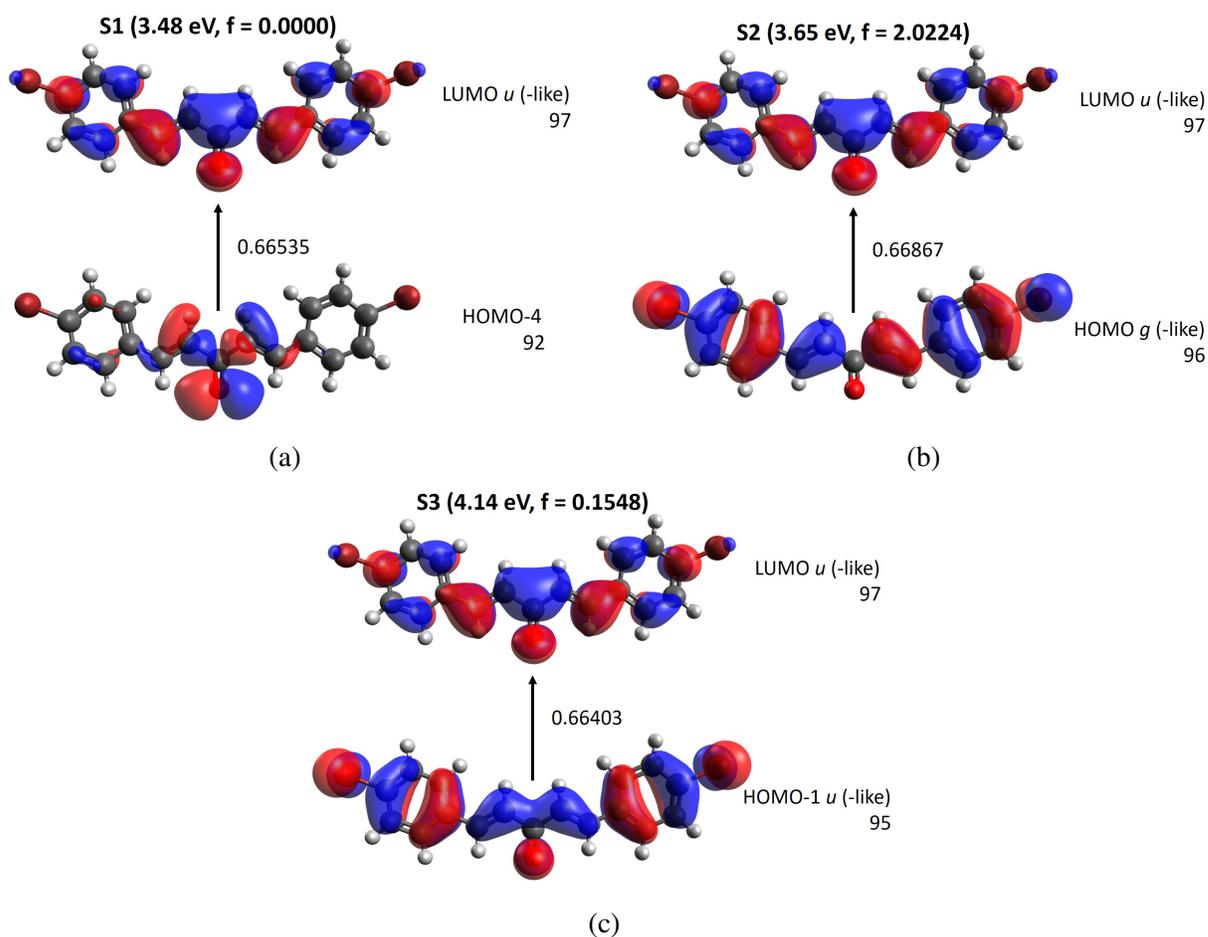


Figura 28 – Orbitais moleculares referentes as três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parenteses) para o composto 4-DBDBA em diclorometano. A nomenclatura *u*(-like) e *g*(-like) correspondem as simetrias aproximadas, que são, *ungerade*- e *gerade*-like, respectivamente.

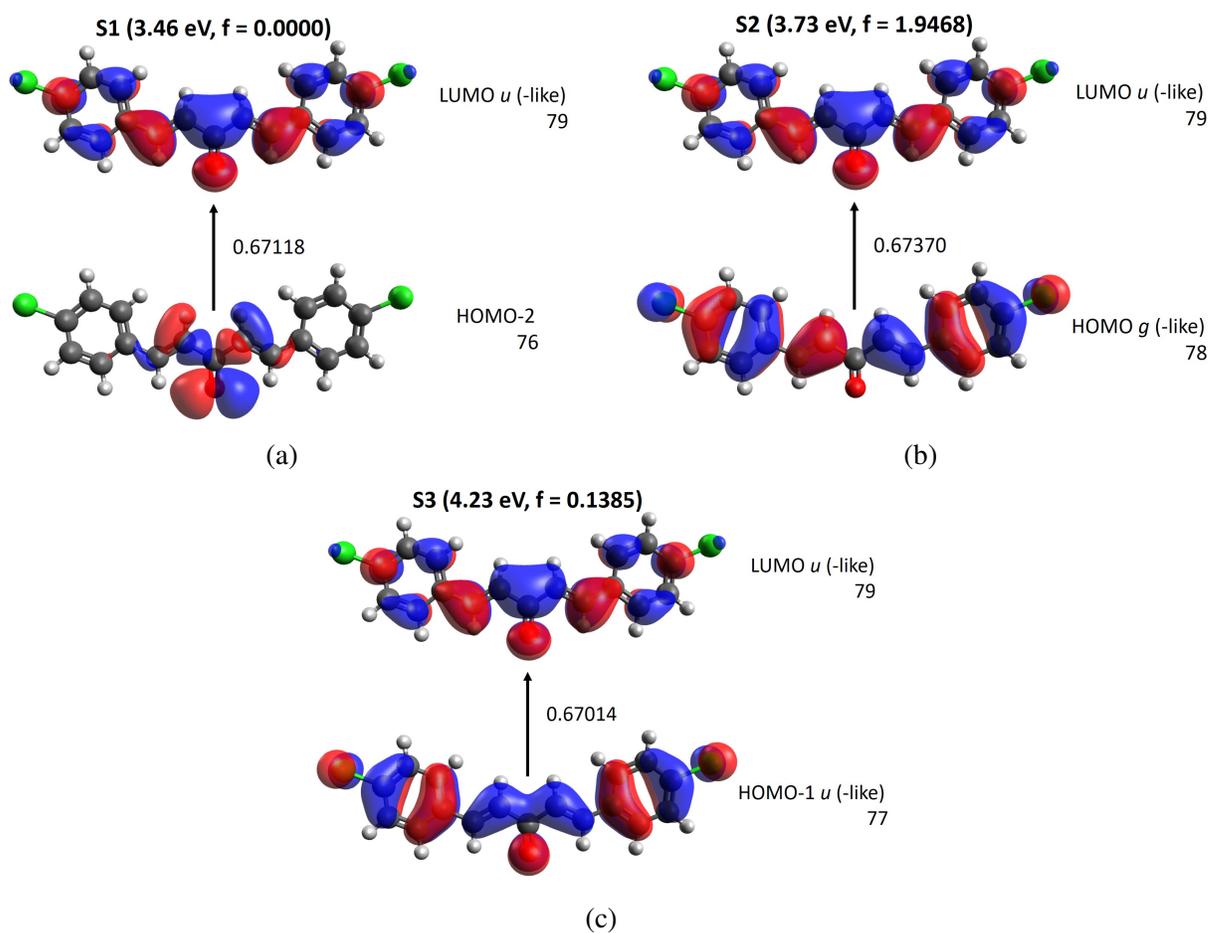


Figura 29 – Orbitais moleculares referentes as três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parenteses) para o composto 4-DCDBA em diclorometano. A nomenclatura *u*(-like) e *g*(-like) correspondem as simetrias aproximadas, que são, *ungerade*-e *gerade*-like, respectivamente.

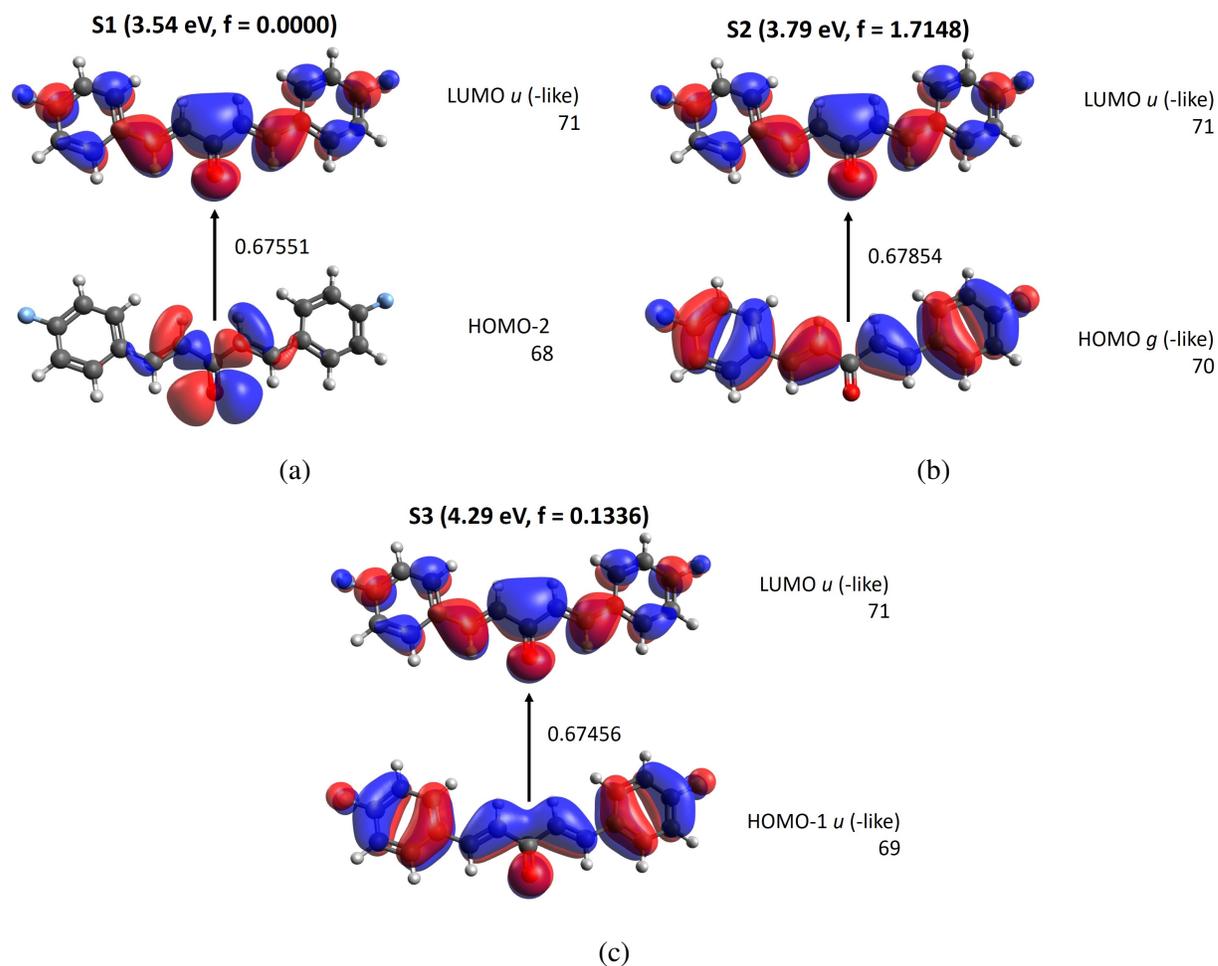


Figura 30 – Orbitais moleculares referentes as três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parenteses) para o composto 4-DFDBA em diclorometano. A nomenclatura *u*(-like) e *g*(-like) correspondem as simetrias aproximadas, que são, *ungerade*-e *gerade*-like, respectivamente.

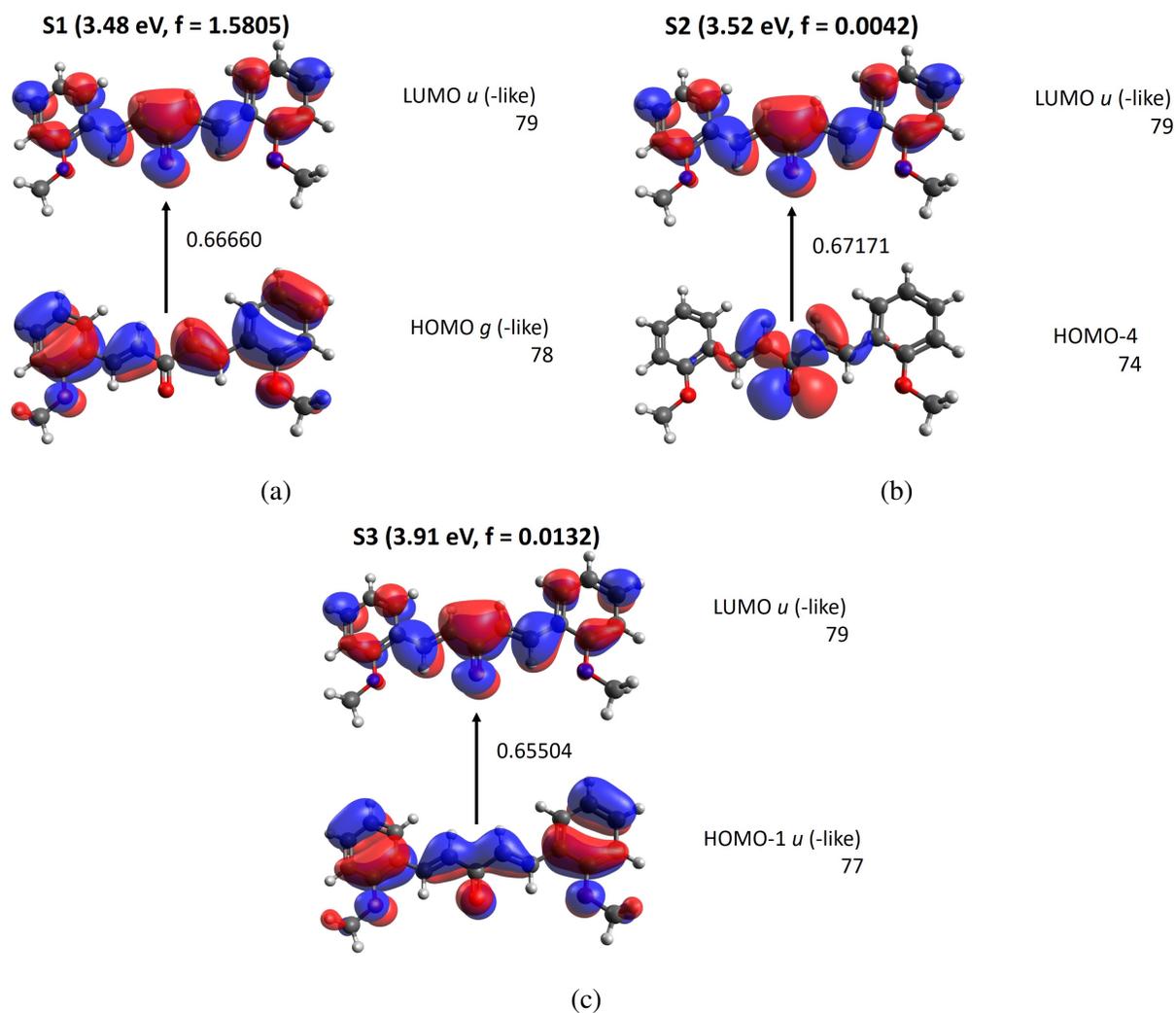


Figura 31 – Orbitais moleculares referentes às três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parênteses) para o composto 2-DMDBA em diclorometano. A nomenclatura u (-like) e g (-like) correspondem às simetrias aproximadas, que são, *ungerade*- e *gerade*-like, respectivamente.

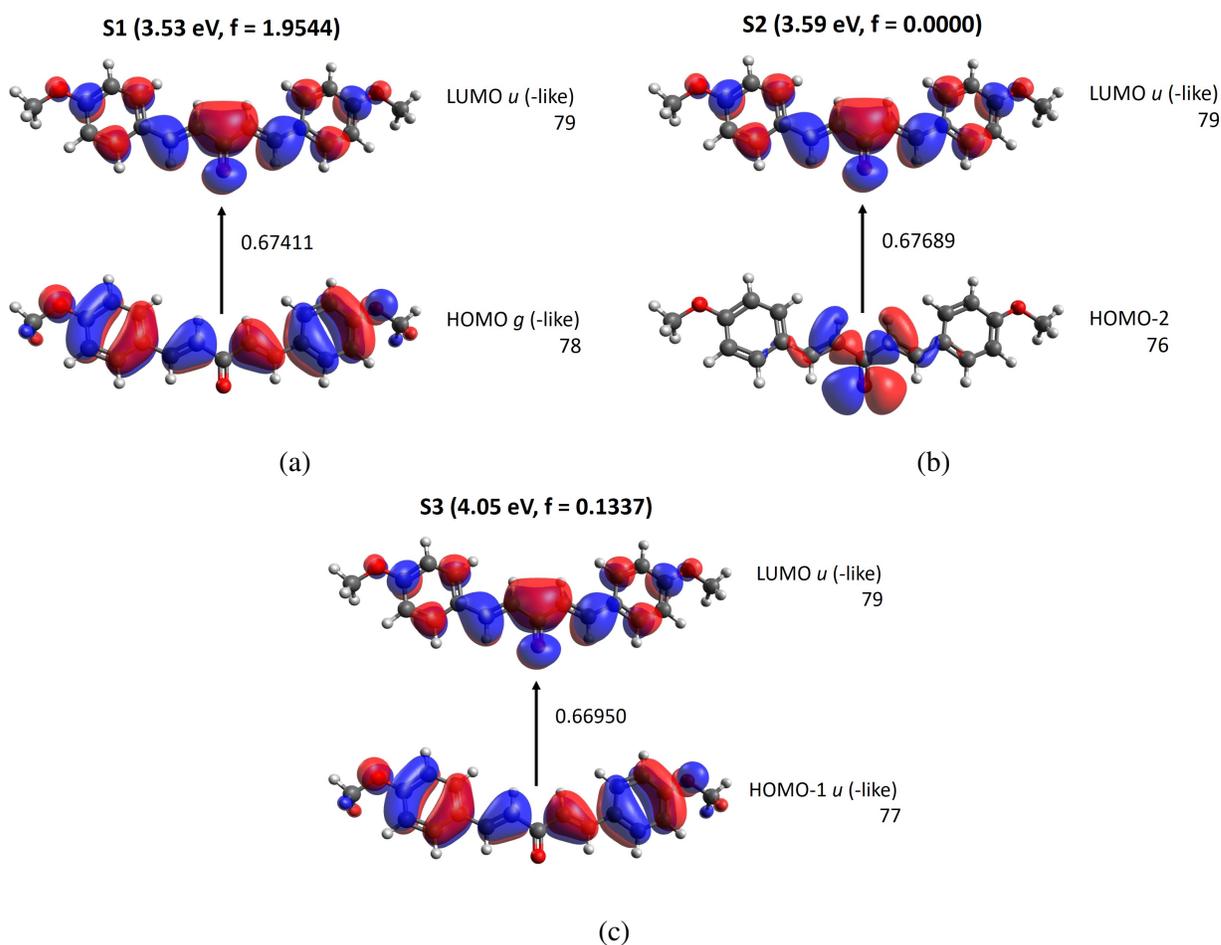


Figura 32 – Orbitais moleculares referentes às três primeiras transições calculadas (energia de transição e força do oscilador apresentadas entre parênteses) para o composto 4-DMDBA em diclorometano. A nomenclatura *u*(-like) e *g*(-like) correspondem às simetrias aproximadas, que são, *ungerade*- e *gerade*-like, respectivamente.

Parte V

Conclusões

5 Considerações finais

Neste trabalho foi apresentado um estudo das propriedades ópticas lineares e não lineares de cinco compostos orgânicos pertencentes a família da dibenzalacetona sintetizados pelo método de Claisen-Schmidt. A análise espectroscópica foi realizada em fase líquida, utilizando o meio solvente diclorometano, no qual não se verificou qualquer tipo de formação de agregados.

A espectroscopia UV-vis revelou que a presença de grupos substituintes utilizados nestes compostos provoca pequenas alterações no coeficiente de absorvidade molar, gerando ligeiras alterações nos níveis de energia. Enquanto que a espectroscopia de fluorescência revelou a ausência de transições radiativas no relaxamento dos estados excitados para o fundamental.

Em relação à espectroscopia não linear os estudos foram realizados com as técnicas de espalhamento hiper-Rayleigh e varredura-Z, para a determinação experimental da primeira hiperpolarizabilidade molecular e da seção de choque da absorção de dois fótons, respectivamente.

As medidas de primeira hiperpolarizabilidade molecular foram obtidas utilizando o método da referência externa, isto é, utilizando um composto de referência, que no caso foi o PNA. Este composto é bastante utilizado e que tem valores bem estabelecidos na literatura para diferentes solventes e inclusive para o comprimento de onda incidente utilizado neste trabalho (1064 nm). Os resultados revelam que a primeira hiperpolarizabilidade das dibenzilacetonas apresentaram valores de β superiores ao PNA. Em particular, os compostos 2-DMDBA e 4-DMDBA apresentaram o dobro do valor do PNA, indicando a potencialidade destes compostos para aplicações fotônicas que explorem o efeito da conversão de frequências.

A técnica de varredura-Z utilizando pulsos de femtossegundos no modo fenda aberta permitiu à obtenção dos espectros da seção de choque da absorção de dois fótons. No intervalo espectral dos 470 nm aos 790 nm, verificou-se que a forma de linha do espectro de dois fótons corresponde aproximadamente à forma de linha do espectro de um fóton, em particular depois de ter sido reali-

zada a decomposição gaussiana deste último.

Os resultados teóricos foram calculados através do programa Gaussian 09, empregando a teoria do TD-DFT. Estes resultados permitiram correlacionar as respostas ópticas lineares e não lineares das estruturas moleculares, com os resultados experimentais, uma vez que houve uma boa concordância com os mesmos relativamente à primeira hiperpolarizabilidade molecular e ao comportamento espectral da absorção de um e dois fótons.

6 Trabalhos futuros

Na perspectiva de trabalhos futuros, propomos a continuação do estudo das propriedades ópticas lineares e não lineares dos compostos derivados da dibenzalacetona com os mesmos grupos funcionais em diferentes posições da estrutura fenólica, isto é, em para, orto e meta de modo a verificar se existe alterações significativas na primeira hiperpolarizabilidade molecular e na seção de choque da absorção de dois fótons. Também iremos propor ao grupo responsável pela síntese a introdução de novos substituinte, de modo a aumentar a extensão da cadeia conjugada, como por exemplo, a inserção de um naftaleno ou mesmo um antraceno ao invés do benzeno. Outra proposta de modificação da estrutura é a inserção de íons metálicos formando materiais híbridos.

Pretende-se ainda realizar o crescimento de cristais dos compostos estudados neste trabalho, com o intuito de analisar a eficiência da resposta óptica não linear macroscópica, identificando um possível material para aplicações fotônicas, como por exemplo: conversores de frequência ou limitador óptico.

Referências

- [1] FOWLES, G. R. *Introduction to modern optics*. [S.l.]: Courier Corporation, 1989.
- [2] ZILIO, S. C. Óptica moderna. *São Carlos-SP: Instituto de Física de São Carlos*, v. 93, p. 217–233, 2009.
- [3] BALDWIN, G. C. *An introduction to nonlinear optics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. [S.l.]: Academic press, 2003.
- [5] MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960.
- [6] STEGEMAN, G. I.; STEGEMAN, R. A. *Nonlinear optics: phenomena, materials and devices*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. v. 78.
- [7] GU, B. et al. Molecular nonlinear optics: recent advances and applications. *Advances in Optics and Photonics*, Optical Society of America, v. 8, n. 2, p. 328–369, 2016.
- [8] KUZYK, M. G.; SINGER, K. D.; STEGEMAN, G. I. Theory of molecular nonlinear optics. *Advances in Optics and Photonics*, Optical Society of America, v. 5, n. 1, p. 4–82, 2013.
- [9] PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. [S.l.]: Wiley New York etc., 1991.
- [10] CHAWLA, H. *Introduction to Molecular Engineering*. [S.l.]: CRC Press Boca Raton, FL, 2007.
- [11] REDDY, N. S. K. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of symmetrically substituted dibenzylideneacetone derivatives. *Chemical Physics Letters*, v. 616–617, p. 142 – 147, 2014.
- [12] PATIL, C. B.; MAHAJAN, S.; KATTI, S. A. Chalcone-a versatile molecule. *ChemInform*, v. 41, n. 25, p. i, 2010.
- [13] BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The Elements of Nonlinear Optics*. First edition. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- [14] POWERS, P. E.; HAUS, J. W. *Fundamentals of nonlinear optics*. [S.l.]: CRC press, 2017.
- [15] FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.
- [16] SUTHERLAND, R. L. *Handbook of nonlinear optics*. [S.l.]: CRC press, 2003.
- [17] BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The elements of nonlinear optics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1991. v. 9.
- [18] OSTROVERKHOVA, O. *Handbook of organic materials for optical and (opto) electronic devices: properties and applications*. [S.l.]: Elsevier, 2013.

- [19] XING, J.-F.; ZHENG, M.-L.; DUAN, X.-M. Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: an advanced 3d printing technology for tissue engineering and drug delivery. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 2015.
- [20] LEMERCIER, G. et al. Two-photon absorption: from optical power limiting to 3d microfabrication. *Comptes Rendus Chimie*, Elsevier, v. 8, n. 8, p. 1308–1316, 2005.
- [21] XING, J. et al. A water soluble initiator prepared through host–guest chemical interaction for microfabrication of 3d hydrogels via two-photon polymerization. *Journal of Materials Chemistry B*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 27, p. 4318–4323, 2014.
- [22] QIN, A.; TANG, B. Z. Nonlinear optics: Modulating optical power. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 13, n. 10, p. 917–918, 2014.
- [23] ALOUKOS, P. et al. Third-order nonlinear optical response and optical limiting of colloidal carbon dots. *Optics express*, Optical Society of America, v. 22, n. 10, p. 12013–12027, 2014.
- [24] DONG, N. et al. Optical limiting and theoretical modelling of layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 14646, 2015.
- [25] QIAN, J. et al. Photosensitizer encapsulated organically modified silica nanoparticles for direct two-photon photodynamic therapy and in vivo functional imaging. *Biomaterials*, Elsevier, v. 33, n. 19, p. 4851–4860, 2012.
- [26] IDRIS, N. M. et al. In vivo photodynamic therapy using upconversion nanoparticles as remote-controlled nanotransducers. *Nature medicine*, Nature Publishing Group, v. 18, n. 10, p. 1580–1585, 2012.
- [27] KACHYNSKI, A. et al. Photodynamic therapy by in situ nonlinear photon conversion. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 6, p. 455, 2014.
- [28] LOTT, J. et al. Two-photon 3d optical data storage via aggregate switching of excimer-forming dyes. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 21, p. 2425–2429, 2011.
- [29] CHRISTENSON, C. et al. Nonlinear fluorescence modulation of an organic dye for optical data storage. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 31, n. 3, p. 637–641, 2014.
- [30] CUMPSTON, B. H. et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 398, n. 6722, p. 51–54, 1999.
- [31] WU, H. et al. Designing a deep-ultraviolet nonlinear optical material with a large second harmonic generation response. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 135, n. 11, p. 4215–4218, 2013.
- [32] ZHANG, H. et al. Self-assembled organic hexagonal micro-prisms with high second harmonic generation efficiency for photonic devices. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 22, p. 10186–10192, 2015.

- [33] ZLATANOVIC, S. et al. Mid-infrared wavelength conversion in silicon waveguides using ultracompact telecom-band-derived pump source. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 8, p. 561, 2010.
- [34] HOOVER, E. E.; SQUIER, J. A. Advances in multiphoton microscopy technology. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 2, p. 93, 2013.
- [35] BOVETTI, S.; MORETTI, C.; FELLIN, T. Mapping brain circuit function in vivo using two-photon fluorescence microscopy. *Microscopy research and technique*, Wiley Online Library, v. 77, n. 7, p. 492–501, 2014.
- [36] FERRAND, P. et al. Ultimate use of two-photon fluorescence microscopy to map orientational behavior of fluorophores. *Biophysical journal*, Elsevier, v. 106, n. 11, p. 2330–2339, 2014.
- [37] RUMI, M.; PERRY, J. W. Two-photon absorption: an overview of measurements and principles. *Adv. Opt. Photon.*, v. 2, n. 4, p. 451–518, 2010.
- [38] SILVA, D. L. et al. Experimental and theoretical investigation of the first-order hyperpolarizability of a class of triarylamine derivatives. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 142, n. 6, p. 064312, 2015.
- [39] SURESH, S.; ARIVUOLI, D. Nanomaterials for nonlinear optical (nlo) applications: A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 30, p. 243–253, 2012.
- [40] SADOWSKI, B. et al. π -expanded dipyrrolonaphthyridinediones with large two-photon absorption cross-section values. *The Journal of organic chemistry*, ACS Publications, v. 82, n. 14, p. 7254–7264, 2017.
- [41] PIELAK, K. et al. Second-order nonlinear optical properties of multiaddressable indolinooxazolidine derivatives: joint computational and hyper-rayleigh scattering investigations. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 3, p. 1851–1860, 2017.
- [42] WANG, X. et al. Shape-engineering of self-assembled organic single microcrystal as optical microresonator for laser applications. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, p. 7011, 2014.
- [43] ZHANG, C. et al. From molecular design and materials construction to organic nanophotonic devices. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 47, n. 12, p. 3448–3458, 2014.
- [44] TAN, J. et al. Small molecules of chalcone derivatives with high two-photon absorption activities in the near-ir region. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 15, p. 3256–3267, 2016.
- [45] YAO, W. et al. Controlling the structures and photonic properties of organic nanomaterials by molecular design. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 52, n. 33, p. 8713–8717, 2013.
- [46] RAY, P. C. Size and shape dependent second order nonlinear optical properties of nanomaterials and their application in biological and chemical sensing. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 110, n. 9, p. 5332–5365, 2010.

- [47] BEAUJEAN, P. et al. Oxazines: a new class of second-order nonlinear optical switches. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 138, n. 15, p. 5052–5062, 2016.
- [48] HE, G. S. et al. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 108, n. 4, p. 1245–1330, 2008.
- [49] PURC, A. et al. Strategy towards large two-photon absorption cross-sections for diketopyrrolopyrroles. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 4, p. 742–749, 2015.
- [50] TERAN, N. B. et al. Twisted thiophene-based chromophores with enhanced intramolecular charge transfer for cooperative amplification of third-order optical nonlinearity. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 138, n. 22, p. 6975–6984, 2016.
- [51] MARDER, S. R. Organic nonlinear optical materials: where we have been and where we are going. *Chemical communications*, Royal Society of Chemistry, n. 2, p. 131–134, 2006.
- [52] CHEN, H. et al. Engineering of organic chromophores with large second-order optical nonlinearity and superior crystal growth ability. *Crystal Growth & Design*, v. 15, p. 5560–5567, 2015.
- [53] BOSSHARD, C. et al. *Organic Nonlinear Optical Materials*. [S.l.]: Taylor & Francis, 2001.
- [54] ABEGÃO, L. M. et al. Oxazole dyes with potential for photoluminescence bioprobes: A two-photon absorption study. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 122, n. 19, p. 10526–10534, 2018.
- [55] XU, W. et al. Two-photon absorption property and excellent optical limiting response of three schiff base derivatives with large conjugated system. *Dyes and Pigments*, Elsevier, 2018.
- [56] CABRÉ, G. et al. Rationally designed azobenzene photoswitches for efficient two-photon neuronal excitation. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 907, 2019.
- [57] BISWAL, B. P. et al. Nonlinear optical switching in regioregular porphyrin covalent organic frameworks. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, 2019.
- [58] SONG, T. et al. The enhanced two-photon absorption behavior of twistfuranacenes to phenylacetylene-functionalized twistacenes. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, 2019.
- [59] JIMÉNEZ-SÁNCHEZ, A. et al. Strong dipolar effects on an octupolar luminescent chromophore: Implications on their linear and nonlinear optical properties. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 120, n. 25, p. 4314–4324, 2016.
- [60] LIU, X. et al. Nonlinear optical properties of symmetrical and asymmetrical porphyrin derivatives with click chemistry modification. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 134, p. 155–163, 2016.
- [61] ABEGÃO, L. M. et al. Second- and third-order nonlinear optical properties of unsubstituted and mono-substituted chalcones. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 648, p. 91–96, 2016.
- [62] KIRAN, A. J. et al. Measurements and optical limiting in dibenzylideneacetone and its derivatives. *Chemical Physics*, v. 324, n. 2–3, p. 699 – 704, 2006.

- [63] RAJASHEKAR, B. et al. Synthesis, characterization and two-photon absorption based broadband optical limiting in diarylideneacetone derivative. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 238, p. 20 – 23, 2012.
- [64] KURTZ, S.; PERRY, T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of applied physics*, AIP, v. 39, n. 8, p. 3798–3813, 1968.
- [65] SWIATKIEWICZ, J.; PRASAD, P.; REINHARDT, B. Probing two-photon excitation dynamics using ultrafast laser pulses. *Optics communications*, Elsevier, v. 157, n. 1-6, p. 135–138, 1998.
- [66] KIM, O.-K. et al. New class of two-photon-absorbing chromophores based on dithienothiophene. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 12, n. 2, p. 284–286, 2000.
- [67] NALWA, H.; MIYATA, S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. [S.l.]: Taylor & Francis, 1996.
- [68] JACKSON, J. D.; JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: Wiley New York etc., 1962. v. 3.
- [69] WANGSNESS, R. *Electromagnetic fields*. [S.l.]: Wiley, 1979. (Wiley International editions). ISBN 9780471041030.
- [70] BORN, M.; WOLF, E. *Principles of optics*. 1980.
- [71] GRIFFITHS, D. J. *Introduction to electrodynamics*. [S.l.]: AAPT, 2005.
- [72] PAPADOPOULOS, M.; SADLEJ, A.; LESZCZYNSKI, J. *Non-Linear Optical Properties of Matter: From molecules to condensed phases*. [S.l.]: Springer, 2007.
- [73] FRANKEN, P. et al. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.
- [74] TERHUNE, R.; MAKER, P.; SAVAGE, C. Measurements of nonlinear light scattering. *Physical Review Letters*, APS, v. 14, n. 17, p. 681, 1965.
- [75] HOLLIS, D. B. Review of hyper-rayleigh and second-harmonic scattering in minerals and other inorganic solids. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, v. 73, n. 7-8, p. 701–706, 1988.
- [76] SHEN, Y. *The principles of nonlinear optics*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2003.
- [77] VERBIEST, T.; CLAYS, K.; RODRIGUEZ, V. *Second-order nonlinear optical characterization techniques: an introduction*. [S.l.]: CRC press, 2009.
- [78] KAISER, W.; GARRETT, C. Two-photon excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$. *Physical review letters*, APS, v. 7, n. 6, p. 229, 1961.
- [79] HOMMA, R. et al. Wide-field and two-photon imaging of brain activity with voltage and calcium-sensitive dyes. In: *Dynamic Brain Imaging*. [S.l.]: Springer, 2009. p. 43–79.

- [80] GÖPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 18, n. 7-8, p. 466–479, 2009.
- [81] BIRGE, R. R.; PIERCE, B. M. A theoretical analysis of the two-photon properties of linear polyenes and the visual chromophores. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 70, n. 1, p. 165–178, 1979.
- [82] LIN, S. H. *Multiphoton spectroscopy of molecules*. [S.l.]: Elsevier, 1984.
- [83] LIM, E. C. *Excited states*. [S.l.]: Elsevier, 1977. v. 4.
- [84] WARD, J. Calculation of nonlinear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 37, n. 1, p. 1, 1965.
- [85] BALZANI, V.; CERONI, P.; JURIS, A. *Photochemistry and photophysics: concepts, research, applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2014.
- [86] BONIN, K. D.; MCILRATH, T. J. Two-photon electric-dipole selection rules. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 1, n. 1, p. 52–55, 1984.
- [87] KAROTKI, A. et al. Enhancement of two-photon absorption in tetrapyrrolic compounds. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 20, n. 2, p. 321–332, 2003.
- [88] DALTON, L. R.; SULLIVAN, P. A. *Organic Electro-Optics and Photonics: Molecules, Polymers and Crystals*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2015.
- [89] O’FLAHERTY, S. M. et al. Molecular engineering of peripherally and axially modified phthalocyanines for optical limiting and nonlinear optics. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 15, n. 1, p. 19–32, 2003.
- [90] CHENG, L. T. et al. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 95, n. 26, p. 10631–10643, 1991.
- [91] BRUICE, P. Y. *Organic Chemistry, 2006*. [S.l.]: Prentice Hall, 2006.
- [92] BREDAS, J. L. et al. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 94, n. 1, p. 243–278, 1994.
- [93] SANTOS, F. A. et al. Bromo- and chloro-derivatives of dibenzylideneacetone: Experimental and theoretical study of the first molecular hyperpolarizability and two-photon absorption. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 369, p. 70–76, 2019.
- [94] DWIVEDI, Y. et al. Nonlinear optical characterizations of dibenzoylmethane in solution. *Optics Communications*, Elsevier, v. 293, p. 119–124, 2013.
- [95] GENDRON, T.; DAVIOUD-CHARVET, E.; MÜLLER, T. J. Versatile synthesis of dissymmetric diarylideneacetones via a palladium-catalyzed coupling–isomerization reaction. *Synthesis*, © Georg Thieme Verlag, v. 44, n. 24, p. 3829–3835, 2012.
- [96] WILLIAMSON, K. L.; MASTERS, K. M. *Macroscale and microscale organic experiments*. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.

- [97] PERIASAMY, R. et al. Spectral investigation and structural characterization of dibenzalacetone: β -cyclodextrin inclusion complex. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1068, p. 155–163, 2014.
- [98] LEE, H.-E. et al. Inhibition of specificity protein 1 by dibenzylideneacetone, a curcumin analogue, induces apoptosis in mucoepidermoid carcinomas and tumor xenografts through bim and truncated bid. *Oral oncology*, Elsevier, v. 50, n. 3, p. 189–195, 2014.
- [99] CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-rayleigh scattering in solution. *Physical review letters*, APS, v. 66, n. 23, p. 2980, 1991.
- [100] ROKE, S.; GONELLA, G. Nonlinear light scattering and spectroscopy of particles and droplets in liquids. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews, v. 63, p. 353–378, 2012.
- [101] RUSSIER-ANTOINE, I. et al. Second harmonic scattering from silver nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 122, n. 30, p. 17447–17455, 2018.
- [102] BOSSHARD, C. et al. Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method: A comparative study. *Journal of applied physics*, AIP, v. 71, n. 4, p. 1594–1605, 1992.
- [103] BURLAND, D. et al. Comparison of hyperpolarizabilities obtained with different experimental methods and theoretical techniques. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 8, n. 11, p. 2269–2281, 1991.
- [104] ABEGÃO, L. M. G. et al. Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes de oxazóis. Universidade Federal de Sergipe, 2017.
- [105] FRANZEN, P. L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C. Hyper-rayleigh scattering with picosecond pulse trains. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 47, n. 10, p. 1443–1446, 2008.
- [106] PAULEY, M. et al. Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 104, n. 20, p. 7821–7829, 1996.
- [107] WOODFORD, J.; PAULEY, M. A.; WANG, C. Solvent dependence of the first molecular hyperpolarizability of p-nitroaniline revisited. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 101, n. 11, p. 1989–1992, 1997.
- [108] HENDRICKX, E.; CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-rayleigh scattering in isotropic solution. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 31, n. 10, p. 675–683, 1998.
- [109] BERSOHN, R.; PAO, Y.-H.; FRISCH, H. Double-quantum light scattering by molecules. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 45, n. 9, p. 3184–3198, 1966.
- [110] BRASSELET, S.; ZYSS, J. Multipolar molecules and multipolar fields: probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 15, n. 1, p. 257–288, 1998.
- [111] CASTET, F. et al. Reference molecules for nonlinear optics: a joint experimental and theoretical investigation. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 136, n. 2, p. 024506, 2012.

- [112] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. V. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Opt. Lett.*, v. 14, n. 17, p. 955–957, 1989.
- [113] SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.
- [114] WEBER, M. J.; MILAM, D.; SMITH, W. L. Nonlinear refractive index of glasses and crystals. *Optical Engineering*, v. 17, p. 463 – 463, 1978.
- [115] FRIBERG, S. R.; SMITH, P. W. Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches. *IEEE J. Quantum Electron*, QE-23, p. 2089 – 2094, 1987.
- [116] WYOUNG, A. Ellipse rotation studies in laser host materials. *IEEE J. Quantum Electron*, QE-9, p. 1064 – 1069, 1973.
- [117] WILLIAMS, W. E.; SOILEAU, M. J.; STRYLAND, E. W. V. Optical switching and n_2 measurements in CS_2 . *Opt. Commun*, v. 50, p. 256 – 260, 1984.
- [118] ZUCHELLI, G. et al. Gaussian decomposition of absorption and linear dichroism spectra of outer antenna complexes of photosystem ii. *Biochemistry*, ACS Publications, v. 33, n. 30, p. 8982–8990, 1994.
- [119] YADAV, L. D. S. *Organic spectroscopy*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- [120] MABRY, T. J.; HARBORNE, J. B.; MABRY, H. *The flavonoids*. [S.l.]: Chapman & Hall, 1975.
- [121] VIVAS, M. et al. Investigation of the nonlinear absorption spectrum of all-trans retinoic acid by using the steady and transient two-photon absorption spectroscopy. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 91, p. 74531–74538, 2015.
- [122] VERBIEST, T. et al. Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 11, p. 2175–2189, 1997.
- [123] CLAYS, K.; COE, B. J. Design strategies versus limiting theory for engineering large second-order nonlinear optical polarizabilities in charged organic molecules. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 15, n. 3, p. 642–648, 2003.
- [124] KAMADA, K. et al. Two-photon absorption properties of symmetric substituted diacetylene: drastic enhancement of the cross section near the one-photon absorption peak. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 372, n. 3, p. 386–393, 2003.
- [125] PARR, R. G.; WEITAO, Y. *Density-functional theory of atoms and molecules*. [S.l.]: Oxford university press, 1994. v. 16.
- [126] RUNGE, E.; GROSS, E. K. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, APS, v. 52, n. 12, p. 997, 1984.
- [127] FRISCH, M. et al. *Gaussian 09, revision D. 01*. [S.l.]: Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- [128] BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density–functional theories. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.
- [129] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb–attenuating method (cam–b3lyp). *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 393, n. 1-3, p. 51–57, 2004.
- [130] HIRATA, S.; HEAD-GORDON, M. Time-dependent density functional theory within the tamm–dancoff approximation. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 314, n. 3-4, p. 291–299, 1999.

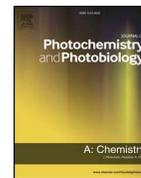
Parte VI

Artigos Publicados



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Bromo-and chloro-derivatives of dibenzylideneacetone: Experimental and theoretical study of the first molecular hyperpolarizability and two-photon absorption



Francisco A. Santos^a, Luis M.G. Abegão^{a,f}, Ruben D. Fonseca^{b,d}, Aline M. Alcântara^c, Cleber R. Mendonça^b, Marcelo S. Valle^c, M.A.R.C. Alencar^a, Kenji Kamada^e, Leonardo De Boni^b, J.J. Rodrigues Jr.^{a,*}

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

^b Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

^c Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, 36301-160, MG, Brazil

^d Universidad popular del Cesar, Departamento de Física, Barrio Sabana, 2000004, Valledupar, Cesar, Colombia

^e IFMRI, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

^f Department of Radiology & Biomedical Imaging, Yale University, 330 Cedar St, New Haven, CT 06520, USA

ARTICLE INFO

Keywords:

Dibenzylideneacetone derivatives
Organic molecules
First molecular hyperpolarizability
Two-photon absorption
Hyper-Rayleigh scattering
Z-Scan

ABSTRACT

This work reports the study of the second- and third-order nonlinear optical properties of two dibenzylideneacetone derivatives: (1E,4E)-1,5-bis(4-bromophenyl)penta-1,4-dien-3-one (4-DBDBA) and (1E,4E)-1,5-bis(4-chlorophenyl)penta-1,4-dien-3-one (4-DCDBA) in dichloromethane solution. The nonlinear optical properties investigated were the first molecular hyperpolarizability and the two-photon absorption (2PA) cross-section by using the hyper-Rayleigh scattering (HRS) and Z-scan techniques respectively. The values of the first molecular hyperpolarizability obtained by HRS (β_{HRS}) were $25 \times 10^{-30} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1}$ for 4-DBDBA whereas for 4-DCDBA was $27 \times 10^{-30} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1}$. The peak value for 2PA cross-section by the spectral measurement was around 24 GM for 4-DBDBA and 17 GM for 4-DCDBA. In addition, quantum chemical calculations were performed to support the interpretation from experimental results.

1. Introduction

Materials that exhibit nonlinear optical (NLO) effects can be employed in several applications such as: optical switches [1], optical limiting [2], 3D microfabrication [3], two-photon excited fluorescence microscopy [4], optical data storage [5] and photodynamic therapy [6]. In the search for optical materials for such applications, organic molecules have been widely explored in this area due to their high non-linearity coupled with ultrafast response [7]. Moreover, the magnitude of this NLO response can be improved with some strategic changes in their molecular structure. Previous works have shown that molecules with large conjugated structure and donor or acceptor groups linked to the structure's end tend to show larger nonlinear optical response [8–11]. Such changes in the molecular structure result in greater electronic delocalization, leading to higher hyperpolarizabilities. On the other hand, molecules with large molecular structure have usually a more complex and expensive synthesis process [12,13]. Due to these

conditions, many efforts have been done to design small molecules with large NLO response.

In particular, dibenzylideneacetone (DBA) is an α,β -unsaturated ketone with two aromatic rings interconnected by a conjugated bridge with a carbonyl group in the center [14]. These compounds were widely used as agents in biological activities such as antitumor, anti-mitotic and antiproliferative properties [15–17]. They have been also used as a sunscreen component [18,19], due to its high coefficient of extinction in the violet region. Evidences were shown during the last years that these types of materials have potential to be integrated in photonics devices [20–23]. Although such works have presented results on the second harmonic generation (SHG) achieved by the powder method and two-photon absorption (2PA) obtained with nanosecond pulses, their first molecular hyperpolarizability in solution with picoseconds pulses and 2PA cross-section (σ^{2PA}) spectra with femtosecond pulses have never been reported. It is of relevant importance to investigate these microscopic properties, so that one can understand how

* Corresponding author.

E-mail address: joatan@ufs.br (J.J. Rodrigues).

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.012>

Received 24 July 2018; Received in revised form 11 September 2018; Accepted 4 October 2018

Available online 05 October 2018

1010-6030/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Second- and third-order nonlinear optical properties of unsubstituted and mono-substituted chalcones



Luis M.G. Abegão^a, Ruben D. Fonseca^b, Francisco A. Santos^a, Gabriela B. Souza^c, André Luis B.S. Barreiros^c, Marizeth L. Barreiros^c, M.A.R.C. Alencar^a, Cleber R. Mendonça^b, Daniel L. Silva^d, Leonardo De Boni^b, J.J. Rodrigues Jr.^{a,*}

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

^b Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

^c Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

^d Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Anhanguera – Km 174, 13600-970 Araras, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 November 2015

In final form 2 February 2016

Available online 8 February 2016

ABSTRACT

This work describes the second and third orders of nonlinear optics properties of unsubstituted chalcone ($C_{15}H_{12}O$) and mono-substituted chalcone ($C_{16}H_{14}O_2$) in solution, using hyper-Rayleigh scattering and Z-Scan techniques to determine the first molecular hyperpolarizability (β) and the two-photon absorption (2PA) cross section respectively. β Values of 25.4×10^{-30} esu and 31.6×10^{-30} esu, for unsubstituted and mono-substituted chalcone, respectively, dissolved in methanol have been obtained. The highest values of 2PA cross-sections obtained were 9 GM and 14 GM for unsubstituted and mono-substituted chalcone, respectively. The experimental 2PA cross sections obtained for each chalcone are in good agreement with theoretical results.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The most recent developments in the field of nonlinear optics (NLO) have driven second- and third-order nonlinear optical materials (NLOM) into practical applications and devices [1], such as photodynamic therapy [2], optical-limiting [3], optical data storage [4], 3D micro-fabrication [5] and two-photon excited fluorescence microscopy [6]. In most of these applications, the exploited nonlinear phenomena are related to the molecular structure of the organic material, in particular to the presence of de-localized π -electrons within the molecule's chain, donor–acceptor intermolecular interaction, and the crystalline symmetry of natural or synthesized organic crystals [7].

Among the multitude of the investigated NLOM, some organic molecules (OM) have optical and electronic properties that can be engineered with changes in their molecular structure, making them extremely interesting and very attractive for NLO applications [7]. Two examples of these OM are nitroaniline-based derivatives and chalcone-based derivatives. The compounds made of nitroaniline-based derivatives have inferior blue transparency than

chalcone-based [8], consequently, the latter became naturally more interesting for future optoelectronic devices [9].

Chalcones (1,3-diaryl-2-propen-1-ones) and substituted chalcones, also known as chalconoids [10], are open chain flavonoids that are widely biosynthesized in plants [11], but it is possible to synthesize them with a low-cost procedure in the laboratory [12]. Chalcones have a large spectral application in biological chemistry activities [13,14] and, in the recent years, studies have shown that chalcones derivatives are molecules with very interesting NLO properties including high absorption extinction coefficients in the ultraviolet (UV) region [15] and relevant second- and third-order NLO responses [16–18].

Owing to the undesirable degradation or bleaching experienced by most of OM when excited by high-energy optical beams, some studies proposed the use of chalcones within a polymeric matrix [19,20]. Using this strategy, it was possible to enhance the NLO response of the polymer and avoid any damage to the employed chalconoids.

In this work, first molecular hyperpolarizability and two-photon absorption (2PA) from $C_{15}H_{12}O$ unsubstituted chalcone and $C_{16}H_{14}O_2$ mono-substituted chalcone dissolved in methanol were characterized using hyper-Rayleigh scattering (HRS) [21] and Z-Scan techniques [22] respectively. To further understand the nonlinear optical properties of these molecules the sum-over state

* Corresponding author.

E-mail address: joatan@ufs.br (J.J. Rodrigues Jr.).

Materials Research Express



PAPER

Spectroscopic and electrochemical study of CdTe nanocrystals capped with thiol mixtures

RECEIVED
31 December 2015

REVISED
24 March 2016

ACCEPTED FOR PUBLICATION
10 May 2016

PUBLISHED
6 June 2016

Charlene R S Matos¹, Helio O Souza Jr², Luan P M Candido², Luiz P Costa³, Francisco A Santos⁴, Marcio A R C Alencar⁴, Luis M G Abegao⁴, Jose J Rodrigues Jr⁴, Eliana Midori Sussuchi² and Iara F Gimenez^{1,2}

¹ Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Sergipe, São Cristovão, SE, Brazil

² Postgraduate Program in Chemistry, Federal University of Sergipe, São Cristovão, SE, Brazil

³ Institute of Technology and Research (ITP), Tiradentes University, Aracaju, SE, Brazil

⁴ Postgraduate Program in Physics, Federal University of Sergipe, São Cristovão, SE, Brazil

E-mail: gimenez@ufs.br

Keywords: CdTe, aqueous synthesis, PL decay, electrochemistry

Supplementary material for this article is available [online](#)

Abstract

Here we report the aqueous synthesis of CdTe nanocrystals capped with 3-mercaptopropionic acid (MPA) and the evaluation of the effect of mixing different thiols with MPA on the spectroscopic and electrochemical properties. Additional ligands were cysteine (CYS) and glutathione (GSH). CYS and GSH produce opposite effects on the photoluminescence quantum yield (QY) with a decrease and increase in QY in comparison to MPA, respectively. All samples exhibited monoexponential photoluminescence decays indicating the presence of high-quality nanocrystals. Electrochemical measurements evidenced the presence of several redox peaks and allowed the calculation of the electrochemical band gaps, which were in agreement with the values estimated from absorption spectra and reflected differences in nanocrystal size.

Introduction

Among cadmium-containing semiconductor nanocrystals (NCs) prepared in an aqueous medium, CdTe can be considered one of the most successful owing to its excellent optical properties and the possibility of tuning its emission over the entire visible range [1]. Following the work by Gao and co-workers who introduced thioglycolic acid (TGA) as a capping agent [2], important optimizations of the aqueous synthesis of CdTe capped with mercaptoacids, mercaptoamines and thiol-containing aminoacids made it comparable to samples obtained by the organometallic route [3, 4]. As classical thiol capping agents used for stabilizing CdTe in an aqueous medium, short-chain mercaptocarboxylic acids as well as biological thiols such as cysteine (CYS) and glutathione (GSH) have been widely studied. In this context it has been reported that short-chained mercaptocarboxylic acids can promote the colloidal stability of NC suspensions more effectively [5] while aminoacids such as CYS and GSH bring the advantages of containing functional groups such as amine which are convenient for covalent bioconjugation [2]. Also aminoacids may improve the biocompatibility and photoluminescence (PL) quantum yield (QY) of semiconductor NCs [6]. In this context GSH is particularly appropriate as a capping agent to prepare highly luminescent CdTe NCs, as it has been reported that a Cd²⁺-GSH complex on the surface of NCs plays an important role in the enhancement of PL QYs [7].

Aiming to combine the advantages of both mercaptoacids and aminoacids, some previous works reported the use of mixed ligand systems based on TGA and GSH [5, 8], as well as mercaptopropionic acid and CYS [9]. The resulting semiconductor NCs were not only stable but also exhibited a high quantum yield and biocompatibility. The use of mixed ligand systems for obtaining CdTe directly in an aqueous medium was first described by Rajh and co-workers [10] in one of the precursor papers on the aqueous synthesis of CdTe.